

THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PHÉNOMÈNES LIÉS A L'INTERDIFFUSION DU MOLYBDÈNE ET DU TUNGSTÈNE DANS LES ÉMETTEURS DE CONVERTISSEURS THERMOIONIQUES

présentée devant

L'UNIVERSITÉ DE NANCY I

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

Denis ABLITZER

Ingénieur I.N.S.A.

Assistant E.N.S.M.I.M.

soutenue le 22 Septembre 1973, devant la Commission d'Examen

JURY :

Monsieur le Professeur R. FAIVRE. Président

Messieurs les Professeurs M. GERL

A. VIGNES

M. GANTOIS

Monsieur F. ROUX

} Examinateurs

THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PHÉNOMÈNES LIÉS A L'INTERDIFFUSION DU MOLYBDÈNE ET DU TUNGSTÈNE DANS LES ÉMETTEURS DE CONVERTISSEURS THERMOIONIQUES

présentée devant

L'UNIVERSITÉ DE NANCY I

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

Denis ABLITZER

Ingénieur I.N.S.A.
Assistant E.N.S.M.I.M.

soutenue le 22 Septembre 1973, devant la Commission d'Examen

JURY :

Monsieur le Professeur R. FAIVRE. Président

Messieurs les Professeurs M. GERL

A. VIGNES

M. GANTOIS

Monsieur F. ROUX

} Examineurs

A mes Parents,

A ma Femme

et à ma Fille,

Toute mon affection

Avant - Propos

-o0o-

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Génie Métallurgique de l'Ecole Nationale Supérieure de la Métallurgie et de l'Industrie des Mines de Nancy.

Nous exprimons nos remerciements les plus vifs à Monsieur le Professeur A. VIGNES, maintenant Directeur du Centre des Matériaux de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, pour la formation d'enseignant et de chercheur qu'il nous a donnée lorsqu'il dirigeait le Laboratoire de Génie Métallurgique. Nous sommes très sensible à l'intérêt qu'il a continué à porter à nos études et à la rédaction de ce mémoire. Qu'il trouve ici l'expression de notre respectueuse reconnaissance.

Nous tenons à remercier tout particulièrement Monsieur M. GANTOIS, Maître de Conférence à l'Ecole Nationale Supérieure de la Métallurgie et de l'Industrie des Mines de Nancy, Directeur du Laboratoire de Génie Métallurgique, pour l'encourageante confiance qu'il nous a témoignée et pour les conditions de travail qu'il nous a procurées.

Que Monsieur le Professeur R. FAIVRE, Directeur du Laboratoire de Métallurgie de l'Ecole Nationale Supérieure de la Métallurgie et de l'Industrie des Mines de Nancy, soit remercié de l'intérêt qu'il nous a témoigné en nous faisant l'honneur de présider notre Jury.

Nos remerciements vont également à Monsieur M. GERL, Professeur à l'Université de Nancy I, qui a accepté de participer à notre Jury.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551908_0008

Nous exprimons nos remerciements les plus vifs à Monsieur F. ROUX, Docteur ès-Sciences, pour les nombreux conseils qu'il nous a prodigués au cours de nos discussions quotidiennes.

Nous n'oublierons pas tous nos camarades du Laboratoire et, en particulier, Messieurs J. RUSTE, J.P. HAEUSSLER et B. BOREUX, pour l'aide précieuse qu'ils nous ont constamment apportée. Nous remercions aussi Monsieur HENNINGER et ses Collaborateurs pour leur aide technique.

Que Madame LEHMANN trouve ici l'expression de notre profonde gratitude pour sa constante collaboration et, en particulier, pour la compétence avec laquelle elle a préparé l'impression de ce mémoire. Nous remercions également Madame SPIESS et Monsieur COLLERET pour leur participation à sa mise en forme.

Cette étude a pu être réalisée grâce à l'aide financière de la Direction des Recherches et Moyens d'Essais et du Commissariat à l'Energie Atomique. Nous sommes heureux de leur présenter ici nos remerciements. Que le personnel du Service d'Etudes Energétiques du C.E.N. de Saclay, dirigé par Monsieur DEVIN, soit remercié pour sa précieuse collaboration et, en particulier, Messieurs J.P. DURAND, M. CLEMOT et A. BOURASSE.

* *

*

Table des Matières

-oOo-

<u>INTRODUCTION</u>	1
I. Généralités.....	1
I.1. Emission thermoélectronique et diode à vide.....	1
I.2. Fonctionnement du convertisseur thermoionique.....	3
II. Matériaux utilisés dans les convertisseurs thermo- ioniques.....	6
III. But des études effectuées.....	10
 <u>CHAPITRE I : TECHNIQUES EXPERIMENTALES</u>	12
I-1. Préparation des échantillons.....	12
I-1.1. Matériaux utilisés comme substrats.....	12
I-1.2. Préparation des substrats.....	13
I-1.3. Réalisation des dépôts.....	14
I-1.4. Caractérisation des échantillons.....	15
I-2. Recuits isothermes.....	16
I-3. Techniques d'analyse.....	18
I-3.1. Microscopie optique.....	18
I-3.2. Microanalyse par sonde électronique.....	19
I-3.2.1. Choix des conditions d'analyse.....	19
I-3.2.2. Technique d'analyse.....	20
I-3.2.3. Calculs de correction.....	21
I-3.3. Microscopie électronique à balayage.....	21

I-3.4. Analyse au microanalyseur ionique CAMECA.....	21
--	----

<u>CHAPITRE II</u> : <i>STRUCTURES DES DEPOTS METALLIQUES OBTENUS PAR DECOMPOSITION CHIMIQUE D'UN COMPOSE GAZEUX DU METAL</i>	23
---	----

II-1. Introduction.....	23
II-2. Mécanismes de la vapodéposition par réduction en phase vapeur.....	24
Vitesse d'apport et vitesse de croissance.....	26
Influence des paramètres du procédé sur V_a et V_c	26
Influence de la pureté de la phase gazeuse.....	27
II-3. Structure et qualité des dépôts de tungstène ou d'allia- ge molybdène-tungstène obtenus à haute température et basse pression.....	28
II-3.1. Echantillons étudiés.....	28
II-3.2. Structure des dépôts.....	30
II-3.3. Anisotropie de croissance des dépôts.....	34
II-3.4. Qualité des dépôts (teneur en bulles de composés fluorés, stabilité de la concentration des dépôts d'alliage).....	35
II-4. Structure des dépôts de tungstène obtenus à basse tempé- rature et forte pression.....	42
II-4.1. Structure des dépôts bruts obtenus sur substrats polis mécaniquement.....	42
II-4.2. Structure des dépôts bruts obtenus sur substrats attaqués électrolytiquement.....	46
II-5. Conclusions.....	49

<u>CHAPITRE III</u> : <i>INTERDIFFUSION DANS LE SYSTEME Mo-W ET POROSITE ASSOCIEE</i>	51
---	----

III-1. Diffusion en volume.....	51
III-2. Diffusion dans les joints de grains.....	52
III-2.1. Rappels sur la structure des joints de grains.	52

<i>Joints de faible désorientation.....</i>	53
<i>Joints de forte désorientation.....</i>	53
III-2.2. Analyse mathématique de la cinétique de diffusion aux joints.....	53
<i>Cas d'un joint perpendiculaire à la surface libre.....</i>	53
<i>Diffusion dans un polycristal.....</i>	55
<i>Solutions tenant compte de la structure du joint.....</i>	56
III-2.3. Relations entre la diffusion intergranulaire et la structure des joints.....	56
<i>Joints de forte désorientation.....</i>	56
<i>Joints de faible désorientation.....</i>	57
III-2.4. Diffusion intergranulaire du molybdène dans le tungstène.....	58
III-3. Diffusion dans les autres défauts du réseau.....	59
III-4. Porosité intragranulaire entraînée par l'effet Kirkendall dû à la diffusion en volume.....	60
III-5. Porosité intergranulaire associée à la diffusion aux joints de grains.....	61
III-6. Rappel des résultats obtenus par ROUX (2) sur la formation des pores dans le système Mo/W à partir de l'étude des couples soudés.....	62
III-6.1. Position des pores dus au processus de diffusion en volume.....	62
III-6.2. Forme des pores.....	63
III-6.3. Densité des pores.....	63
III-6.4. Paramètres influençant la formation des pores.	66
III-6.4.1. <i>Influence de la sursaturation en lacunes.....</i>	66
<i>Influence du gradient de composition initial.....</i>	66
<i>Influence de la température.....</i>	66
III-6.4.2. <i>Influence de la diffusion du molybdène dans les joints de grains du tungstène.....</i>	67
III-6.4.3. <i>Germination des pores.....</i>	67

CHAPITRE IV : *POROSITE DIFFUSIONNELLE DANS LES REVETEMENTS REALISES*
A HAUTE TEMPERATURE ET BASSE PRESSION 70

IV-1. Stabilité de la structure des dépôts au cours de maintiens isothermes à 1670°C.....	71
IV-2. Influence de la diffusion aux joints de grains.....	74
IV-3. Influence des sites de germination sur la formation de la porosité due à la diffusion.....	75
IV-4. Conclusions.....	85

CHAPITRE V : *REVETEMENTS DE TUNGSTENE REALISES A BASSE TEMPERATURE*
ET FORTE PRESSION 90

V-1. Evolution, au cours de maintiens isothermes à 1660°C, de la structure des dépôts réalisés sur substrats polis mécaniquement.....	91
V-1.1. Evolution d'un dépôt isolé de son substrat.....	91
V-1.2. Influence des paramètres de dépôt sur l'évolution de la structure des revêtements obtenus sur du molybdène Cacermet poli mécaniquement.....	92
V-1.3. Influence possible de la nature du substrat.....	94
V-1.4. Diffusion du molybdène dans les joints de grains du tungstène.....	101
<i>Influence de la désorientation des joints.....</i>	103
<i>Influence du temps de recuit.....</i>	103
<i>Influence du déplacement des joints de grains...</i>	107
V-1.5. Evolution de la structure et porosité.....	107
V-2. Evolution, au cours de maintiens isothermes à 1660°C, de la structure des dépôts réalisés sur substrats attaqués électrolytiquement ou recristallisés.....	108
V-3. Interprétation des résultats.....	112
Rappel sur les structures brutes.....	112
Evolution de la structure des dépôts et porosité.....	112

CONCLUSIONS GENERALES..... 116

ANNEXE..... 121

BIBLIOGRAPHIE..... 126

* *

*

Introduction

-oOo-

Sous l'expression "*conversion directe*", on convient de désigner les modes de transformation de l'énergie électrique qui n'utilisent pas le passage par l'énergie mécanique : piles à combustible, thermoélectricité, conversion thermoionique.

Les recherches effectuées dans ces domaines correspondent à la nécessité de mieux adapter la production aux besoins futurs, tant spatiaux que terrestres.

Parmi tous ces procédés, la conversion thermoionique a fait l'objet de nombreuses études ces dernières années.

I - GENERALITES

I.1. Emission thermoélectronique et diode à vide

Pour qu'un électron puisse quitter un métal, il faut qu'il ait une énergie suffisante pour vaincre les forces qui l'y retiennent. Il doit donc posséder une certaine énergie W au-dessus du niveau de Fermi. On dit encore qu'il doit franchir une barrière de potentiel ϕ (*potentiel d'extraction du métal*) définie par la relation $W = e \phi$.

A basse température, tous les électrons du métal ont une énergie inférieure à l'énergie W_F du niveau de Fermi. Ils sont donc incapables de franchir spontanément la barrière de potentiel ; par contre, si on élève la

température, ils reçoivent un supplément d'énergie et se répartissent entre les niveaux permis par la statistique de Fermi. Cette dernière permet de calculer la quantité d'électrons qui peut sortir d'un métal porté à la température T :

$$J = A T^2 \exp \left(- \frac{e \phi}{kT} \right) \quad (1)$$

J : densité de courant émis

A : constante de Richardson - Dushmann

T : température du métal en degrés K

e : charge de l'électron

k : constante de Boltzmann

ϕ : potentiel de sortie du métal considéré

Si le filament est seul dans l'espace, les électrons émis s'en écartent très peu et ne tardent pas à y rentrer. L'intensité du courant émis est fortement limitée par la charge d'espace.

Dans une diode à vide, l'intensité du courant obtenu dépend de la différence de potentiel appliquée entre la cathode et l'anode et la formule (1) de Richardson - Dushmann est la valeur du courant de saturation, courant maximum qu'il est possible d'obtenir. Le fonctionnement en générateur d'une diode à vide peut être représenté par le diagramme de la *figure 1*.

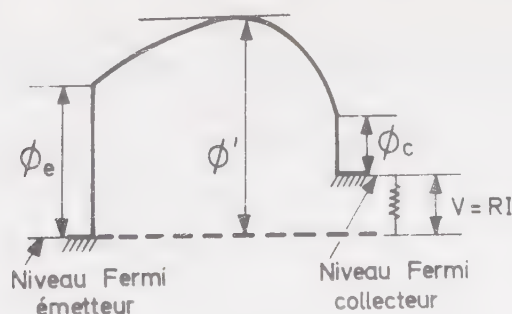


Fig. 1 : Diagramme de potentiel d'une diode à vide

L'émetteur est chauffé par une source extérieure à une température T_e . La densité de courant capable de franchir la surface de l'émetteur est donnée par la formule (1). Mais la charge d'espace, due à la présence même des électrons, définit une barrière de potentiel ϕ' plus élevée que celle de l'émetteur. La densité de courant franchissant réellement l'espace inter-électrode est donc :

$$J = A T_e^2 \exp - \frac{e \phi'}{k T_e}$$

En atteignant le métal du collecteur, les électrons y restituent partiellement leur énergie sous forme de chaleur : ils perdent leur énergie cinétique et une partie de leur énergie potentielle $e \phi_c$, correspondant au potentiel de sortie ϕ_c du collecteur. La différence $e (\phi_e - \phi_c)$ est susceptible d'être dissipée dans une résistance de charge extérieure reliant les deux électrodes.

La diode à vide est donc une machine thermique transformant la chaleur en électricité. La source chaude est constituée par l'émetteur et la source froide par le collecteur. Malheureusement, l'intensité du courant émis est fortement limitée par la charge d'espace.

Différents moyens ont été proposés pour neutraliser cette charge d'espace : le plus utilisé consiste à introduire "quelques" ions positifs dans l'espace inter-électrode. La diode reçoit alors le nom de convertisseur thermoionique ou, parfois, de diode à plasma.

I.2. Fonctionnement du convertisseur thermoionique

Le convertisseur thermoionique ne diffère de la diode à vide que par la présence d'une vapeur facilement ionisable (*figure 2*). On utilise donc un alcalin dont le potentiel d'ionisation est faible ; c'est le plus souvent le césium en phase vapeur dont la pression est imposée par la température du réservoir de césium liquide - point froid de l'enceinte du convertisseur.

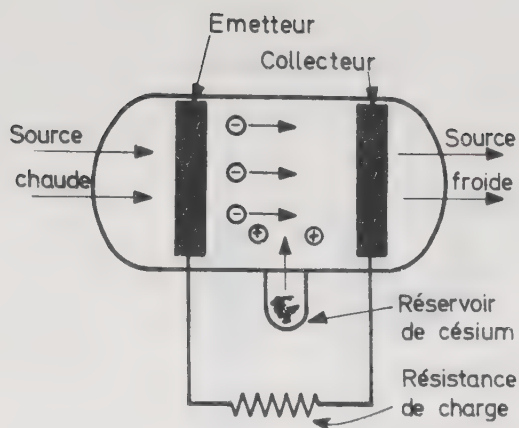


Fig. 2 : Schéma de principe du convertisseur thermoionique

L'énergie nécessaire au fonctionnement du convertisseur peut-être fournie par la réaction exothermique de fission nucléaire.

La *figure 3* montre la constitution de l'un des premiers convertisseurs thermoioniques construit en France.

La diode a une forme cylindrique. La cathode, cylindre intérieur, renferme :

- soit la cartouche de combustible nucléaire (UO_2) pour le fonctionnement en pile,
- soit un système de chauffage par bombardement électronique pour les essais au laboratoire.

La diode est logée dans un fourreau cylindrique (l'anode) dont elle n'est séparée que par un faible espace. Les deux pièces sont solidaires mécaniquement, mais isolées électriquement par des anneaux d'alumine. Une partie du cylindre sert de réservoir de césium.

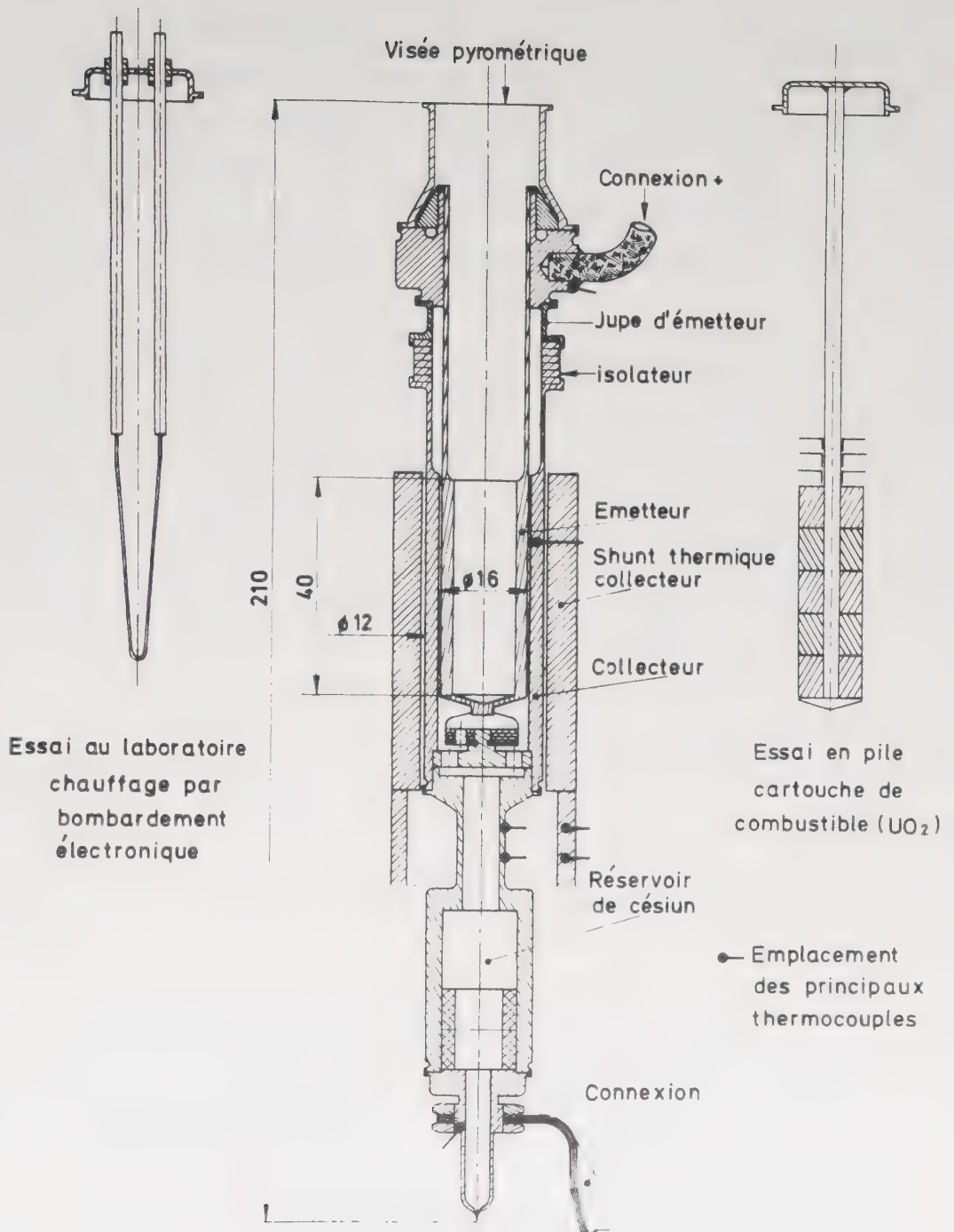


Fig. 3 : Constitution d'un convertisseur thermoionique

II - MATERIAUX UTILISES DANS LES CONVERTISSEURS THERMOIONIQUES

Le premier problème de la conversion thermoionique apparaît donc être un problème de matériaux : il faut trouver un métal constituant la cathode présentant une barrière de potentiel aussi élevée que possible, et un métal d'anode offrant la barrière la plus faible. Le facteur température intervient également car les calculs montrent que, pour avoir un bon rendement, il faut que la cathode travaille à plus de 1500°C.

Comme matériau de cathode, le tungstène réunit les meilleures conditions : c'est un métal réfractaire qui résiste bien à un maintien à 1600°C, et sa barrière de potentiel est élevée (4,5 volts environ). Mais si l'utilisation du tungstène semble s'imposer du point de vue thermoionique, la solution d'une cathode massive en tungstène est inacceptable du point de vue neutronique. Le tungstène a en effet une section de capture aux neutrons thermiques trop élevée.

La solution adoptée pour la cathode est donc un compromis qui consiste à utiliser un émetteur en molybdène recouvert d'une couche de tungstène d'environ 200 μ déposée par réduction de l'hexafluorure de tungstène par l'hydrogène. L'ensemble molybdène-tungstène a une section de capture pour les neutrons thermiques qui reste admissible. La couche superficielle en tungstène permet de conserver de bonnes propriétés émissives.

Quant au matériau d'anode, quel qu'il soit, on ne peut guère espérer qu'il ait une barrière de potentiel inférieure à 1,5 volts. La tension développée par un élément thermoionique sera donc, en tout état de cause, inférieure à 3 volts. Elle est en pratique de l'ordre de 0,7 volts.

En ce qui concerne l'anode, qui est relativement froide, on constate qu'elle se trouve entièrement tapissée de césium et se comporte donc comme si elle était entièrement constituée par lui, et n'importe quel matériau peut dès lors être employé pour servir d'anode, pourvu qu'il soit suffisamment réfractaire. L'alliage niobium - 1 % zirconium a été adopté

comme matériau d'anode, le zirconium servant à piéger l'oxygène présent dans l'espace inter-électrodes.

Si la diode ainsi constituée possède de bonnes propriétés thermoioniques, elle doit pouvoir conserver ces propriétés le plus longtemps possible. Le but fixé actuellement est d'atteindre 20 000 heures de fonctionnement à 1660°C sans interruption.

En fonctionnement, par suite du maintien de la cathode à haute température pendant de longues durées, il se produit dans la cathode un phénomène d'interdiffusion entre le molybdène constituant l'âme de la cathode et la couche superficielle de tungstène.

Le phénomène d'interdiffusion en volume est suffisamment lent pour que ne se produise pas la disparition de la couche de tungstène par diffusion dans le molybdène.

Mais des phénomènes parasites de la diffusion se produisent dans l'émetteur et sont en partie responsables des pannes qui se produisent en cours de fonctionnement.

Les analyses effectuées sur des émetteurs testés en banc d'essai (la *figure 4* montre un émetteur et son collecteur après 5200 heures à 2000 K) ont montré que les manifestations parasites de la diffusion sont :

- l'apparition de molybdène en surface de l'émetteur par diffusion à travers la couche de tungstène (*figure 5*) et par suite la modification des propriétés émissives de l'émetteur (abaissement de la barrière de potentiel, non homogénéité du travail de sortie),
- la formation de pores dus à la diffusion provoquant le décollement de la couche de tungstène de son substrat de molybdène (*figure 6*).



Fig. 4 : Dessins et photographies d'un tube en acier inoxydable de 2000 A.



($\times 600$)

Emetteur 134 - 2 "Saclay" testé
5200 heures à 2000 K

Image X en Mo



($\times 200$)

Emetteur 140 - 2 "Saclay" testé
1700 heures à 2000 K

Image X en Mo

Fig. 5 : *Diffusion du molybdène à travers la couche de tungstène*

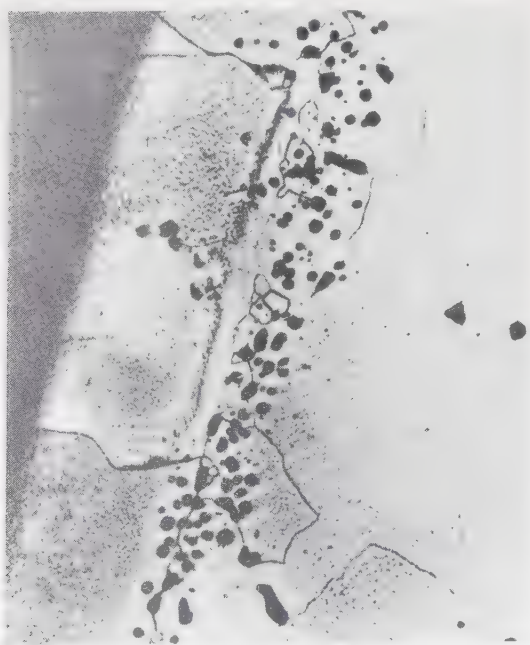


Fig. 6 : *Formation de pores dans un émetteur
testé 1628 heures à 2000 K*

($\times 175$)

III - BUT DES ETUDES EFFECTUEES

A la température de fonctionnement des convertisseurs thermo-ioniques, les phénomènes de diffusion qui sont responsables de perturbations observées dans les émetteurs sont très sensibles à la structure des dépôts utilisés. C'est pourquoi, dans la présente étude, nous nous proposons d'étudier les effets parasites de la diffusion en relation avec la structure des dépôts afin de définir une configuration d'émetteur et le mode opératoire pour sa réalisation permettant de minimiser ces phénomènes.

Après avoir décrit les techniques expérimentales utilisées pour notre étude (Chapitre I), nous détaillerons dans le Chapitre II le procédé de dépôt des métaux réfractaires en insistant particulièrement sur l'influence des divers paramètres sur l'opération de dépôt et sur la structure des couches obtenues.

Dans le Chapitre III, nous exposerons les données essentielles de l'interdiffusion dans le système molybdène - tungstène et nous montrerons l'importance de la diffusion aux joints de grains. Nous rappellerons ensuite l'origine des porosités observées et les résultats obtenus par ROUX sur leur formation dans les couples soudés Mo/W. Nous envisagerons alors diverses configurations possibles pour la réalisation des émetteurs et nous testerons leur fiabilité au cours de maintiens isothermes.

Le chapitre IV est consacré à l'étude de revêtements de tungstène et de revêtements doubles alliage MoW/W réalisés à haute température et basse pression. De telles conditions doivent permettre d'obtenir un dépôt en épitaxie sur le substrat afin que le revêtement présente un nombre de joints de grains très réduit n'entraînant qu'une porosité limitée. Nous mettrons en évidence, dans ces échantillons, les facteurs ayant une influence prépondérante sur la formation des pores.

Nous étudierons ensuite, dans le Chapitre V, des revêtements de tungstène réalisés à basse température et forte pression (conditions utilisées actuellement pour la réalisation industrielle des émetteurs des

diodes). Nous avons précisé l'influence du mode de préparation et de la nature du substrat et nous avons caractérisé la pénétration du molybdène dans les joints de grains du tungstène afin de déterminer un mode opératoire permettant d'éviter le décollement de la couche de tungstène de son substrat.

CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

-oOo-

Nous présenterons successivement :

- la préparation des échantillons,
- les recuits isothermes,
- les techniques d'analyse.

I-1. PREPARATION DES ECHANTILLONS

I-1.1. Matériaux utilisés comme substrats

Nous avons utilisé comme substrats :

- divers types de molybdène :
 - . du molybdène fondu sous vide, provenance CACERMET (Mo Cac.) comportant de nombreuses inclusions de carbures et ayant subi un recuit de recristallisation à 2200°C sous un vide de 10^{-6} torr durant 10 heures ; la taille des grains est alors souvent supérieure à 3 mm ;
 - . du molybdène CACERMET refondu au four à bombardement électronique sous vide (Mo BE) et recuit également à 2200°C ; la taille des grains, supérieure à celle du molybdène Cacermet, est

d'environ 5 mm ;

- . du molybdène CLIMAX obtenu par fusion à l'arc (Mo Climax) et recuit à 1700°C par chauffage haute fréquence sous vide ; compte-tenu de la température de recuit inférieure à celle utilisée pour le molybdène CACERMET, la taille des grains obtenus est plus faible. Cette qualité de molybdène est celle utilisée pour la réalisation des émetteurs des convertisseurs thermoioniques ;
- un alliage molybdène - tungstène fritté BOCUZE contenant 20 % massique de tungstène, refondu par fusion au four à bombardement électronique (Mo 80 W 20 BE) et recuit à 2200°C sous vide,
- deux types d'alliages à base de molybdène dont l'utilisation est, du fait de leurs bonnes propriétés mécaniques (fluage en particulier), envisagée pour la fabrication des émetteurs. Ce sont les alliages :
 - . TZM : molybdène CLIMAX fondu à l'arc avec addition de titane et de zirconium,
 - . BZ6 : molybdène BOCUZE fritté et forgé avec particules de zircone.

I-1.2. Préparation des substrats

Les substrats se présentent sous deux formes :

- pastilles cylindriques de 10 mm de diamètre et de 5 à 10 mm d'épaisseur, la face préparée pour recevoir le dépôt étant alors une face plane (la surface latérale cylindrique non préparée est cependant également recouverte lors du dépôt),
- couronnes cylindriques dont les dimensions sont :
 - diamètre intérieur 12 mm
 - diamètre extérieur 16 mm
 - hauteur 6 mm

la surface de dépôt étant la surface latérale extérieure.

Les échantillons sont, lors du dépôt, empilés de façon à simuler la géomé-

trie d'un émetteur. Cette forme d'échantillons permet de reproduire avec fidélité les conditions géométriques rencontrées pour le dépôt des émetteurs. De tels substrats ont été utilisés pour les échantillons réalisés en Mars 1973 (*voir tableau A.3 en Annexe*).

Trois types de préparation de la surface des substrats ont été mis en oeuvre :

- un polissage mécanique effectué successivement :
 - . sur papiers abrasifs au carbure de silicium de granulométrie 180, 320, 400, puis 600 ;
 - . sur draps durs imprégnés de pâtes diamantées 14 μ et 6 μ ;
 - . sur draps mous imprégnés de pâtes diamantées 3 μ et 1 μ ;
- une recristallisation sous vide par chauffage à une température supérieure à 2000°C d'une surface préalablement polie mécaniquement comme indiqué ci-dessus ;
- une attaque électrolytique dans une solution de soude et de carbonate de potassium contenant de l'iode comme activant, sous potentiel pulsé (Méthode mise au point par la Thomson-C.S.F.).

I-1.3. Réalisation des dépôts

Des dépôts de tungstène ont été élaborés à basse température (600 à 1000°C) et sous plusieurs torrs de pression à la C.S.F. dans le Laboratoire de Monsieur SCHROFF.

Des dépôts de tungstène et d'alliage molybdène - tungstène ont été réalisés à haute température (1400 à 1700°C) et sous basse pression (inférieure à un torr) à la Société des Usines Chimiques de Pierrelatte (S.U.C.P.).

Ces différents dépôts, obtenus par réduction des hexafluorures correspondants par l'hydrogène, sont caractérisés par les paramètres opératoires :

- température du substrat : T°C,

- pression totale dans la chambre de déposition : p Torr,
- composition du mélange gazeux que l'on caractérise par le rapport R :

$$R = \frac{\text{débit d'hydrogène}}{\text{débit d'hexafluorure}}$$

suivi, pour les dépôts d'alliage, du rapport R' :

$$R' = \frac{\text{débit de MoF}_6}{\text{débit de WF}_6}$$

I-1.4. Caractérisation des échantillons

Nous caractériserons désormais un échantillon par l'indicatif :

$$(X) \quad (M, R \text{ ou } E) / A_1 (T_1, p_1, R_1, R'_1) / A_2 (T_2, p_2, R_2, R'_2)$$

le repère X caractérise la nature du substrat :

- . Mo Cac. : *Mo Cacermet recristallisé,*
- . Mo BE : *Mo Cacermet refondu au four à bombardement électronique et recristallisé,*
- . Mo Climax : *Mo Climax recristallisé,*
- . Mo fritté : *Mo fritté Bocuze recristallisé,*
- . Mo 80 W 20 BE : *alliage molybdène - tungstène fritté Bocuze, refondu au four à bombardement électronique, puis recristallisé,*
- . TZM : *Mo Climax fondu à l'arc avec addition de Ti et de Zr, puis recristallisé,*
- . BZ6 : *Mo Bocuze fritté avec particules de zircone, puis recristallisé,*

le repère M, R ou E précise la préparation du substrat :

- . M : *polissage mécanique,*
- . R : *polissage mécanique, puis recristallisation,*
- . E : *attaque électrolytique,*

$A_1, A_2 \dots$ caractérisent les dépôts successifs :

- . W : pour un dépôt de tungstène pur,
- . MoW : pour un dépôt d'alliage,

T, p, R, R' indiquant les conditions de dépôt :

- . T : température ($^{\circ}\text{C}$),
- . p : pression Torr,
- . R : rapport $\frac{\text{débit d'hydrogène}}{\text{débit d'hexafluorure}}$
- . R' : rapport $\frac{\text{débit de MoF}_6}{\text{débit de WF}_6}$

I-2. RECUITS ISOTHERMES

Les échantillons sont recuits à la température de fonctionnement des convertisseurs, soit environ 1660°C . La durée de recuit utilisée comme test est généralement de 400 heures, mais nous l'avons fait varier de 11 à 1388 heures.

Les recuits sont effectués dans un four tout métallique LPA de type "Rubis" équipé d'un résistor de tungstène et pouvant atteindre 2200°C sous un vide secondaire de 10^{-6} torr. L'utilisation d'un four tout métallique permet de simplifier les problèmes de maintenance, de diminuer les puissances électriques nécessaires à l'obtention de températures élevées, et de réduire efficacement la contamination des matériaux au cours des recuits.

Afin de pouvoir réaliser des paliers isothermes de très longue durée sans dérive, ni oscillations supérieures à $\pm 5^{\circ}\text{C}$, nous avons utilisé une régulation de type régime établi, alimentant le résistor à puissance constante.

La mesure des températures est faite par pyrométrie optique monochromatique sur corps noir. A cet effet, le creuset en tantale (Figure I-1), qui contient les échantillons, est percé d'un trou borgne cylindrique de longueur $L = 10 \text{ mm}$ et de $\varnothing = 1 \text{ mm}$. Selon QUINN (1), un tel trou, caractérisé par le rapport $\frac{L}{\varnothing} = 10$, aura une émissivité pour la

longueur d'onde utilisée $\lambda = 0,665 \mu$ au moins égale à $0,998$, si l'on suppose que les parois du trou sont parfaitement réfléchissantes.

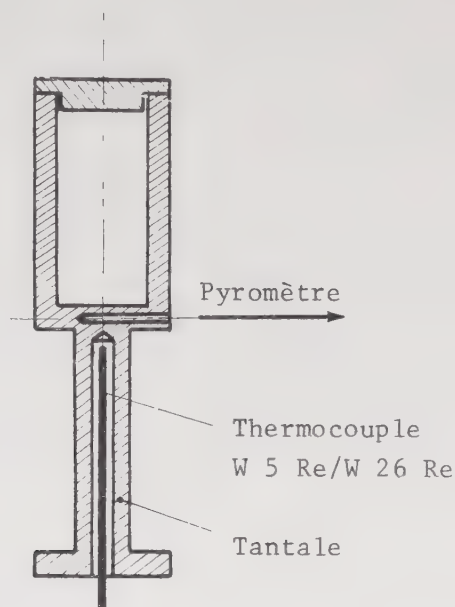


Fig. I-1 : *Creuset porte échantillons*

La visée pyrométrique s'effectue par l'intermédiaire d'une fenêtre en quartz transparente dont le coefficient de transmission a été déterminé au Laboratoire National d'Essais. Le pyromètre utilisé a été étalonné également au Laboratoire National d'Essais.

L'incertitude totale ainsi obtenue sur la mesure des températures est de $\pm 5^\circ\text{C}$ à 1660°C .

Par ailleurs, un thermocouple W 5 Re / W 26 Re placé à l'intérieur du creuset transmet une force électromotrice enregistrée en continu ainsi que ses fluctuations éventuelles. Toutefois, ce type de thermocouple n'ayant pas des caractéristiques électriques suffisamment stables au cours de recuits de longue durée (on observe, à température constante, une dérive lente de la force électromotrice), il n'est pas possible de déterminer la température avec suffisamment de précision à partir des indications du thermocouple. Cependant, les fluctuations momentanées de force électromotrice observées sont représentatives des variations de températures et permettent de détecter d'éventuelles anomalies en cours de recuit.

I-3. TECHNIQUES D'ANALYSE

Les échantillons sont examinés

- soit bruts de dépôt,
- soit après recuit isotherme.

Trois types d'examens sont effectués :

- l'observation au microscope optique, après polissage et attaque, d'une section perpendiculaire à l'interface de dépôt,
- la détermination des profils de concentrations à la microsonde électronique de Castaing,
- l'examen au microscope électronique à balayage d'une surface de rupture.

D'autre part, des essais de détermination des profils de pénétration du molybdène dans le tungstène ont été réalisés au microanalyseur ionique.

I-3.1. Microscopie optique

Après tronçonnage suivant un plan perpendiculaire à l'interface de dépôt, les échantillons sont enrobés dans une résine de type Stratyl contenant une fine dispersion d'alumine BUEHLER "dure" pour enrobage. Cette dispersion d'alumine entraîne un durcissement de la résine permettant de minimiser les "retombées" de polissage sur le bord des échantillons.

Le polissage métallographique s'effectue successivement :

- sur papiers abrasifs au carbure de silicium de granulométrie 180, 320, 400, 600,
- sur draps durs diamantés 14 μ et 6 μ ,
- sur draps mous diamantés 3 μ et 1 μ .

Après polissage, les échantillons subissent une attaque chimique à l'aide du réactif de MURAKAMI, composé de :

{	152 g de ferricyanure de potassium $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$
	23 g de potasse KOH
	500 cc d'eau distillée

et permettant de révéler les structures du molybdène et du tungstène en vue de leur examen au microscope optique.

I-3.2. Microanalyse par sonde électronique

La microsonde utilisée est la microsonde CAMECA MS 46. L'examen est réalisé sur une section, perpendiculaire à l'interface de dépôt, ayant subi un polissage métallographique non suivi d'attaque chimique afin de conserver une surface parfaitement plane.

Le principe des analyses à la microsonde étant bien connu, nous ne décrirons ici que les conditions particulières utilisées.

I-3.2.1. Choix des conditions d'analyse

Pour chaque élément (molybdène et tungstène), les conditions d'analyse sont prises de façon à optimiser la sensibilité sur la mesure des très faibles concentrations. La précision de l'analyse dépend de deux facteurs :

- la sensibilité : rapport de l'intensité émise par l'élément pur au bruit de fond, rapport désigné par l'expression raie / bruit de fond,

- l'amplitude des corrections à apporter aux résultats bruts donnés par la microsonde.

L'étude systématique de ces deux paramètres a été effectuée par ROUX (2) en fonction de la tension d'accélération du faisceau d'électrons par :

- détermination, par réglage du courant sonde et de l'électronique, du rapport raie/bruit de fond maximum correspondant à une tension d'accélération donnée,

- détermination des relations permettant de relier l'intensité

relative émergente k_i , définie par :

$$k_i = \frac{I - BF}{I_0 - BF_0}$$

(I, I_0 : intensités X enregistrées respectivement sur l'échantillon et sur le témoin ; BF, BF_0 : bruits de fond correspondants)

au titre massique réel ω_i de l'élément i dans le volume analysé.

Cette étude a permis de choisir les conditions d'analyses rassemblées dans le tableau I-1.

Tableau I-1

Conditions d'analyse à la microsonde

Elément analysé	Raie utilisée	Faisceau T.H.T.	Monochromateur
Mo	L_{α}	15 kV	P.E.T.
W	L_{α}	30 kV	LiF

I-3.2.2. Technique d'analyse

L'échantillon à analyser est placé sous le faisceau électronique de telle sorte que les rayons X, reçus par les cristaux des spectrographes, soient issus d'un plan de composition uniforme, parallèle au front de diffusion.

En utilisant les conditions ci-dessus, les analyses peuvent être de plusieurs types :

- établissement de la "carte" de pénétration d'un élément par images X,
- détermination des profils de concentration du molybdène et du tungstène par balayage dans un plan perpendiculaire à l'interface de dépôt,
- détermination des concentrations en molybdène et en tungstène

en des points précis de l'échantillon.

Lorsque les mesures de concentrations doivent être connues avec précision, il est nécessaire de procéder à des calculs de correction.

I-3.2.3. Calculs de correction

Le problème des calculs de correction consiste à déterminer ω_i en fonction de k_i . Or, k_i est une fonction complexe de ω_i par suite des effets de fluorescence, d'absorption, et de numéro atomique liés au fait que le rayonnement X provient d'un certain volume excité par le faisceau d'électrons dans la cible. Nous avons utilisé les équations établies par PHILIBERT (3) et les coefficients d'absorption massiques proposés par HEINRICH (4). Les calculs de correction sont effectués sur ordinateur à l'aide d'un programme mis au point au Laboratoire par RUSTE (5).

I-3.3. Microscopie électronique à balayage

L'observation au microscope électronique à balayage JEOL JSM U3 d'une surface de rupture permet l'examen :

- du substrat et, en particulier, des inclusions qu'il contient,
- du dépôt et principalement de sa porosité constitutionnelle,
- de la répartition de la porosité due à la diffusion.

I-3.4. Analyse au microanalyseur ionique CAMECA

Des déterminations de la pénétration du molybdène dans les joints de grains du dépôt ont été réalisées au microanalyseur ionique à la Société CAMECA.

La comparaison des résultats obtenus avec des images X effectuées à la microsonde montre que, compte-tenu du bruit de fond quasi inexistant du microanalyseur ionique, le molybdène est détecté à des profondeurs plus importantes au microanalyseur ionique qu'à la microsonde. Cependant, étant donné les effets de relief provoqués par l'attaque de la surface en cours d'analyse, il est difficile de séparer les contrastes dus :

- d'une part aux écarts de concentrations,

- d'autre part au relief de la surface.

Compte tenu des difficultés d'interprétation des résultats donnés par le microanalyseur ionique, les analyses à la microsonde lui ont été préférées.

CHAPITRE II

STRUCTURES DES DÉPÔTS MÉTALLIQUES OBTENUS PAR DÉCOMPOSITION CHIMIQUE D'UN COMPOSÉ GAZEUX DU MÉTAL

-oOo-

II-1. INTRODUCTION

La vapométallurgie est l'élaboration de métaux et alliages par transport en phase vapeur.

La croissance de cristaux métalliques à partir d'une phase vapeur implique deux processus qui sont :

- le transport de la phase vapeur vers le substrat (processus de transport),

- la déposition de la phase vapeur sur le substrat entraînant la croissance de ce dernier (processus de déposition).

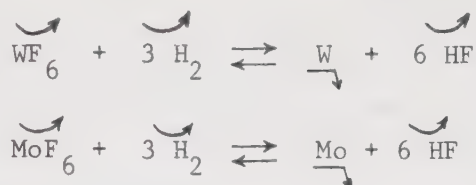
Il y a trois processus de déposition :

- par condensation physique de la vapeur du métal,
- par décomposition thermique (dissociation) d'un composé gazeux du métal,
- par décomposition chimique (réduction) d'un composé gazeux du métal.

Par suite de leur volatilité, les halogénures ont été surtout utilisés comme composés gazeux métalliques dans les procédés de vapodéposition, notamment dans ceux mis en oeuvre pour préparer les métaux réfractaires dont l'élaboration est particulièrement difficile à réaliser du fait de leur température de fusion élevée.

La technique qui apparaît la mieux adaptée actuellement pour déposer des couches de métaux réfractaires sur divers substrats est la réduction d'halogénures gazeux par l'hydrogène à haute température.

Le procédé le plus utilisé consiste à faire circuler en continu le mélange gazeux, halogénure (hexafluorure de tungstène par exemple) + hydrogène, à travers une enceinte réactionnelle constituée par une cloche métallique ou un tube de quartz. La réduction de l'halogénure par l'hydrogène se produit au niveau du substrat à recouvrir, porté à une température convenable. Dans le cas des dépôts de tungstène et de molybdène, ces réactions sont :



Divers systèmes composés de tuyères d'introduction à débit constant et de mélangeurs permettent de préparer en continu la phase gazeuse directement à partir de bouteilles d'halogénure et d'hydrogène. Un système de pompage permet de maintenir la pression constante. L'acide fluorhydrique gazeux formé, ainsi que les produits gazeux non consommés, sont condensés à l'aide d'un piège à azote liquide qui permet aussi de réduire la rétrodiffusion des huiles de pompage. Le substrat est chauffé à l'aide d'un four placé autour de la chambre de réduction ou mieux par induction.

II-2. MECANISMES DE LA VAPODEPOSITION PAR REDUCTION EN PHASE VAPEUR

Les énergies libres standards fortement négatives des réactions de réduction des fluorures de tungstène (- 156 kcal) et de molybdène (- 61 kcal) montrent que ces réactions peuvent être réalisées dans des

gammes de températures et de pressions étendues. Mais le problème à résoudre n'est pas seulement de provoquer la réaction de réduction, mais de réaliser sur un substrat donné un dépôt métallique présentant des caractéristiques déterminées, en particulier une bonne compacité. Il est alors nécessaire de connaître les mécanismes élémentaires de la vapodéposition afin de pouvoir assurer le contrôle du procédé.

Cinq étapes principales doivent être prises en considération.

Ce sont :

- a) la diffusion des réactifs jusqu'à la cible chaude (substrat),
- b) l'adsorption des réactifs gazeux à la surface de la cible,
- c) la réaction de réduction à la surface,
- d) la désorption des produits gazeux formés de la surface,
- e) la diffusion des produits gazeux formés dans le courant gazeux.

La succession de ces cinq étapes correspond à priori à un procédé de vapodéposition qui se déroule correctement. Mais à ces mécanismes principaux, se surajoutent parfois des réactions secondaires pouvant, dans certains cas, perturber complètement le mécanisme de déposition. Ce sont :

- a) la réduction en phase gazeuse homogène, entraînant une réaction de réduction loin du substrat,
- b) la présence d'impuretés solides dans la phase gazeuse pouvant servir de centres de nucléation pour la réduction,
- c) l'adsorption d'une impureté gazeuse, adsorption pouvant être sélective ou fort différente suivant l'orientation cristalline de la surface des grains du substrat.

Devant un aussi grand nombre de processus susceptibles d'entrer en compétition dans la cinétique de vapodéposition, les effets des variables habituelles du procédé telles que la température, la pression, la composition de la phase gazeuse et le débit doivent être complexes. On peut toutefois déterminer les grandes directions dans lesquelles ces variables agissent.

Vitesse d'apport et vitesse de croissance

Afin de mieux préciser l'influence des divers paramètres, il est plus simple, dans un premier temps, de ramener tous les processus de la cinétique aux deux grandeurs de base suivantes :

- a) la vitesse d'apport en atomes métalliques sur la cible :

$$V_a,$$

- b) la vitesse de mise en place des atomes métalliques dans le réseau cristallin superficiel du substrat, ou vitesse de construction ou de croissance : V_c .

Influence des paramètres du procédé sur V_a et V_c

Les paramètres sur lesquels on agit généralement sont la température du substrat, la pression totale, la composition de la phase gazeuse que l'on indique par le rapport $\frac{\text{hydrogène}}{\text{halogénure}}$ et le débit.

. Influence de la pression

Une élévation de la pression du gaz entraîne une augmentation de la probabilité de chocs efficaces à la surface du substrat et accroît généralement la vitesse d'apport V_a .

. Influence du rapport $\frac{\text{hydrogène}}{\text{halogénure}}$

Une augmentation de la teneur en H_2 dans la phase gazeuse, c'est-à-dire une augmentation du rapport $\frac{\text{hydrogène}}{\text{halogénure}}$, à pression d'halogénure constante favorise la réduction et accroît la vitesse d'apport V_a .

. Influence de la température

La température agit à la fois sur V_a et V_c . En effet, lorsque la température croît, la cinétique de la réduction est accélérée, ce qui entraîne un accroissement de V_a . Mais la température, en augmentant la mobilité superficielle des atomes adsorbés sur la cible, accroît aussi la vitesse de mise en place sur le substrat, donc par conséquent V_c .

L'influence plus ou moins grande de la température sur V_a et V_c dépend de la pression. L'expérience montre en effet qu'aux basses pressions, lorsque la température croît, V_c augmente plus vite que V_a . Dans ces conditions, une élévation de la température est généralement bénéfique car elle améliore la compacité et la structure des dépôts et peut même, à la limite, déclencher un développement épitaxial. Au contraire, pour les pressions élevées, l'augmentation de la température est souvent néfaste car elle accroît plus rapidement V_a que V_c . Pour les pressions très élevées, en augmentant la température, on peut aller jusqu'à déclencher l'apparition de dépôts anarchiques dans lesquels seules les faces à grande vitesse de croissance se développent entraînant l'apparition de grandes dendrites aériennes, sans cohésion les unes par rapport aux autres.

. Influence du débit

En général, puisque les molécules gazeuses inutiles pour le procédé sont produites par la réaction de réduction, une augmentation du débit accroît souvent V_a en permettant aux molécules réactives d'accéder plus facilement jusqu'au substrat.

Influence de la pureté de la phase gazeuse

Il peut se trouver que la phase gazeuse introduite dans la chambre réactionnelle contienne une impureté, souvent à l'état de traces, s'adsorbant fortement sur le substrat. Cette impureté peut être inhérente à la préparation des espèces gazeuses, ou être acquise par pollution du gaz du procédé dans l'appareillage.

L'adsorption d'une impureté sur le substrat, lorsqu'elle est caractérisée par une forte énergie d'interaction gaz-métal, risque de perturber la croissance du dépôt, donc V_c . La cinétique de la déposition est en effet ralentie si une désorption laborieuse de l'impureté chimisorbée diminue le nombre de chocs efficaces entre le gaz et le substrat.

L'influence des différents paramètres sur le processus de vapodéposition étant connue, il est possible, en faisant varier ceux-ci, d'obtenir des

dépôts présentant des structures différentes.

Deux catégories de revêtements ont été réalisées :

- les dépôts élaborés à basse pression (inférieure à un torr) et haute température (1400 à 1700°C),

- les dépôts élaborés à forte pression (plusieurs torrs) et basse température (600 à 1000°C).

Pour ces deux catégories de dépôts, le rapport $R = \frac{\text{débit d'hydrogène}}{\text{débit d'hexafluorure}}$ a toujours été choisi égal au rapport stoechiométrique (égal à 3) ou proche de celui-ci. Pour l'ensemble des revêtements réalisés, on a :

$$2 \leq R \leq 6$$

II-3. STRUCTURE ET QUALITE DES DEPOTS DE TUNGSTENE OU D'ALLIAGE MOLYBDENE-TUNGSTENE OBTENUS A HAUTE TEMPERATURE ET BASSE PRESSION

II-3.1. Echantillons étudiés

. Revêtements de tungstène

Nous avons étudié de tels dépôts sur trois types de substrats :

- Mo Cacermet
- TZM
- BZ6

La liste des échantillons étudiés est donnée en annexe dans le tableau A.1.

. Revêtements simples d'alliage MoW et revêtements doubles MoW/W

Une couche d'alliage MoW contenant 40 % de molybdène (en titre massique) a été interposée entre les divers substrats :

- Mo Cacermet
- Mo Climax

- Mo fritté Bocuze
- TZM
- BZ6

et le dépôt de tungstène.

Dans un premier temps, des dépôts de type MoW/W ont été réalisés sur trois types de substrats : Mo Cac., TZM, BZ6 (*voir en annexe le tableau A.2.*). Compte-tenu de la mauvaise qualité des dépôts obtenus, trois nouvelles séries de dépôts (*voir en annexe le tableau A.3.*) ont été effectuées à 1500°C sur quatre types de substrats : Mo Climax, Mo fritté Bocuze, TZM, BZ6, afin :

- d'améliorer le mode opératoire de dépôt,
- de préciser l'influence de la nature du substrat.

Pour ces trois dernières séries d'échantillons, les dépôts ont été réalisés sur des couronnes cylindriques empilées simulant un émetteur complet. En opérant de cette manière, le dépôt obtenu est représentatif de celui que l'on obtiendrait, avec les mêmes paramètres, sur un émetteur.

. Pour la première série, un dépôt d'alliage MoW seul a été élaboré en une seule opération dans les mêmes conditions que celles utilisées précédemment, seuls les débits étant augmentés. Cette série a pour but d'obtenir des échantillons de base, réalisés dans les mêmes conditions que les émetteurs, avec lesquels les séries suivantes pourront être comparées.

. La deuxième série, également de type substrat/MoW, a eu pour objectif d'obtenir un dépôt d'alliage sain dépourvu de bulles. Dans ce but, il est procédé à une vidange de la chambre réactionnelle toutes les vingt minutes avec arrêt des fluides pendant ce dégazage afin d'éviter l'accumulation d'impuretés gazeuses dans l'enceinte de dépôt.

. La troisième série, de type substrat/MoW/W, a été réalisée dans le but d'obtenir des interfaces substrat/MoW et MoW/W dépourvues de pores après dépôt et ne présentant pas dans l'alliage un enrichissement local en un élément. Pour cela, pendant le réglage des débits, les gaz sont soumis à un mélange préalable avant d'être envoyés dans la chambre de réaction.

D'autre part, une vidange de la chambre réactionnelle est également effectuée toutes les vingt minutes (le dépôt de 100 μ d'alliage durant 3 heures).

II-3.2. Structure des dépôts

Pour de basses pressions (inférieures à 1 torr) et de hautes températures (1400 à 1700°C), on obtient des dépôts de tungstène ou d'alliage molybdène-tungstène en relation d'épitaxie avec le substrat.

En effet, dans de telles conditions, la sursaturation dans le réacteur est faible et l'on obtient une vitesse d'apport V_a en atomes métalliques sur le substrat très réduite. Compte-tenu de la forte mobilité superficielle due à la haute température, la vitesse de construction V_c est, par contre, très élevée. Les atomes métalliques ont alors le temps de se placer dans les sites de plus faible énergie tendant ainsi à poursuivre la construction du réseau sous-jacent.

Compte-tenu de l'excellente compatibilité entre les réseaux cristallins du molybdène et du tungstène qui sont tous les deux cubiques centrés avec des paramètres de maille pratiquement identiques, respectivement 3,14 Å et 3,15 Å, on observe pour les deux types de dépôts réalisés (W et alliage MoW) une croissance en relation d'épitaxie avec le substrat de molybdène pur ou faiblement allié. Le développement en relation d'épitaxie s'effectue entre faces de mêmes indices.

La zone de rupture par clivage observée sur la *figure II-1* indique, par la continuité des marches de clivage qui traversent l'interface sans déviation, ni création de nouvelles marches :

- une relation d'épitaxie parfaite entre le dépôt et le substrat,
- une très faible densité de dislocations à l'interface.

Des analyses radiocristallographiques effectuées par la Société des Usines Chimiques de Pierrelatte sur de tels dépôts (6) confirment la croissance en relation d'épitaxie.

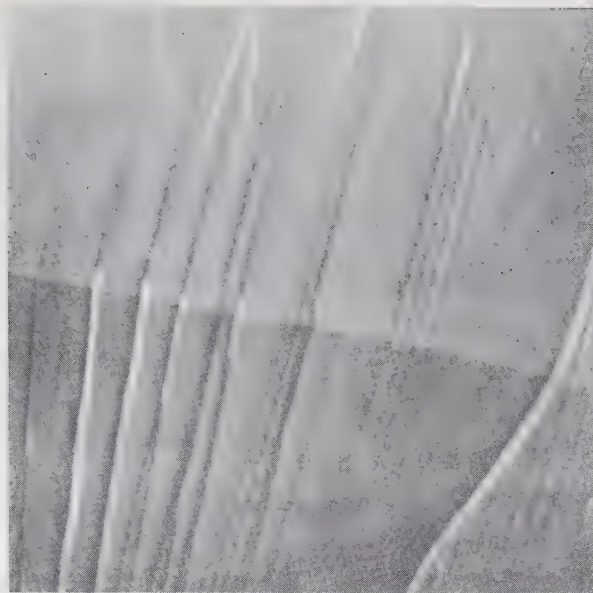


Fig. II-1 : Zone de rupture par clivage observée à l'interface Mo/W sur l'échantillon Mo Cac., E / W (1700) brut de dépôt (× 1370)

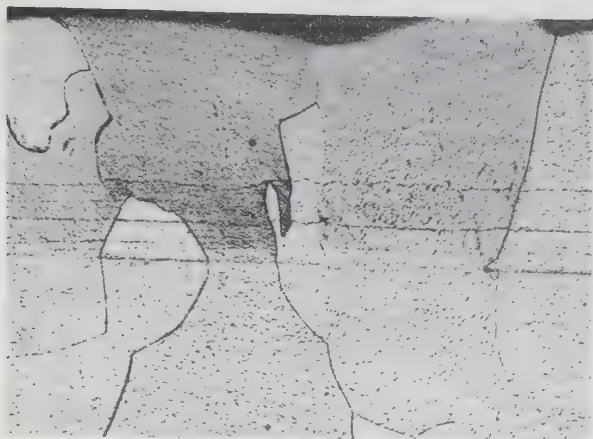
Sur les cinq types de substrats utilisés (Mo Cacermet, Mo Climax, Mo fritté, TZM, BZ6), cette croissance en relation d'épitaxie est donc observée (figures II-2 et II-3). On observe d'autre part des lisérés dans le dépôt qui sont, comme nous le verrons plus loin, dus à des interruptions de l'opération de dépôt.

Les substrats possédant généralement une structure à gros grains, les dépôts présentent un nombre très réduit de joints de grains.

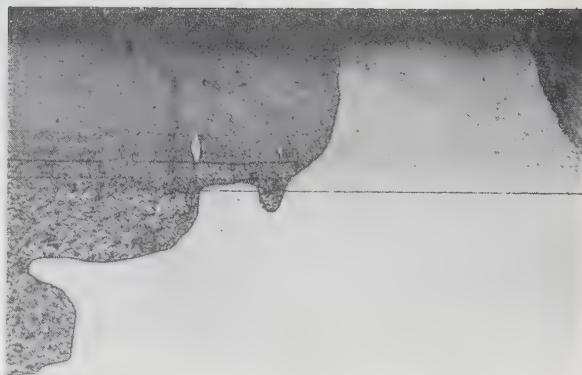
Généralement, le substrat a subi, avant dépôt, un mode de préparation pouvant être :

- un polissage mécanique,
- une attaque électrolytique.

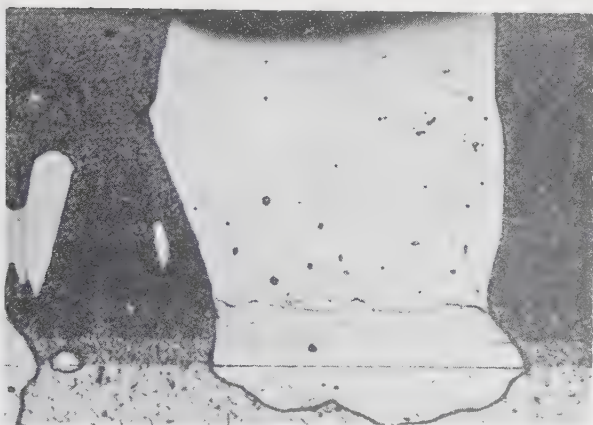
Cependant, les échantillons étant soumis, au début de l'opération de dépôt, à un balayage sous hydrogène à 1700°C pendant environ une heure, cette opération préalable permet d'avoir au moment du dépôt lui-même une surface



Mo Climax (× 170)



Mo fritté (× 170)



BZ6 (× 340)



TZM (× 170)

Fig. II-2 : Croissance en épitaxie de dépôts successifs d'alliage MoW et de W réalisés à haute température et basse pression (1500°C , $5 \cdot 10^{-2}$ Torr, $R = 2$) sur divers substrats attaqués électrolytiquement

restaurée, identique quel que soit le mode de préparation initial. Par suite, aucune différence n'a été mise en évidence entre les échantillons ayant un substrat poli mécaniquement et ceux ayant un substrat attaqué électrolytiquement.

Seul un lot de substrats de types TZM et BZ6 présente une structure à grains moyens au voisinage de la surface du substrat. Cette structure est probablement due à un écrouissage important survenu lors de l'usinage des substrats. Le polissage ultérieur ayant certainement été insuffisant (ou inexistant) n'a pas permis de supprimer entièrement cette couche écrouie ayant entraîné la naissance de nombreux germes de recristallisation au cours du maintien isotherme précédent le dépôt. Le dépôt se développant en épitaxie sur le substrat présente donc lui aussi de nombreux grains au voisinage de l'interface. Toutefois, le nombre de grains diminue lorsque l'on s'éloigne de l'interface, les grains à vitesse de croissance élevée recouvrant rapidement leurs voisins et restant alors seuls présents (*figure II-4*).

II-3.3. Anisotropie de croissance des dépôts

On observe en surface des dépôts l'apparition de plans lisses et brillants concrétisant les plans de grande densité.

En effet, à haute température, la vitesse de diffusion superficielle sur les cristaux est suffisamment active pour que les faces de grande densité, qui ont une énergie libre minimale, tendent à se concrétiser à la surface des cristaux.

A l'apparition de ces plans correspond nécessairement une forte anisotropie de croissance (*figure II-5*). En effet, à un plan de grande densité correspond un ralentissement de la cinétique de croissance sur ce plan (6).



Fig. II-5 : Observation de plans denses à la surface du dépôt de tungstène et anisotropie de croissance sur l'échantillon Mo Cac., E / MoW (1700, $5 \cdot 10^{-3}$, 2, 3) / W (1700, $9 \cdot 10^{-3}$, 2) brut de dépôt
($\times 150$)

II-3.4. Qualité des dépôts (teneur en bulles de composés fluorés, stabilité de la concentration des dépôts d'alliage)

- Dépôts de tungstène

Des bulles, probablement constituées par des composés fluorés, sont observées en quantité réduite dans les joints de grains des dépôts bruts (*figure II-6*). Cette porosité due à l'élaboration ainsi que les gaz occlus sous une forme finement dispersée donnent, dans le dépôt même, une porosité moyenne après recuit. Celle-ci est présente à la fois à l'intérieur des grains et dans les joints, les pores en position intergranulaire étant de taille plus importante (*figure II-7*).

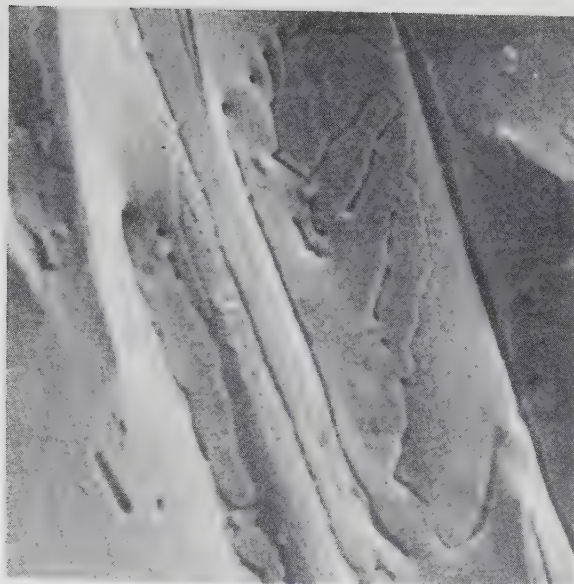
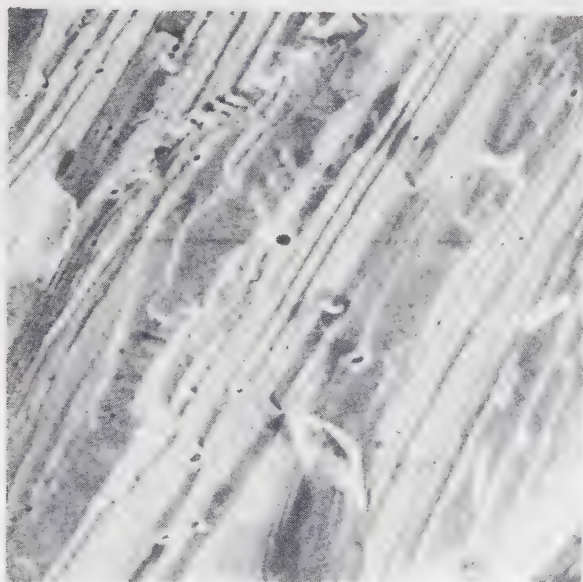
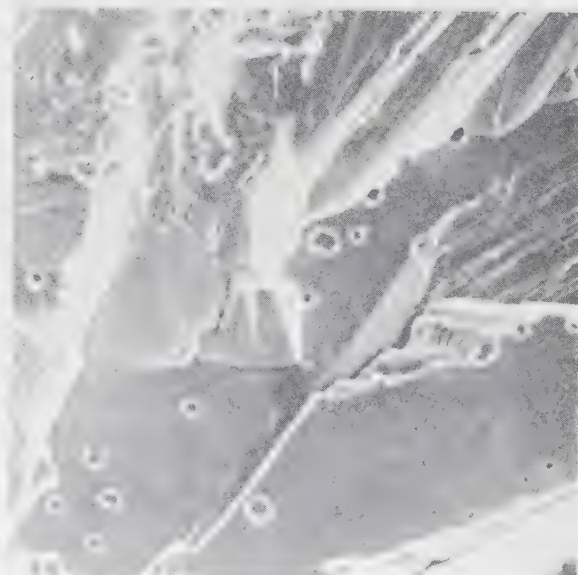


Fig. II-6 : Porosité intergranulaire dans le dépôt observée dans l'échantillon Mo Cac., E/W (1700) brut de dépôt ($\times 2100$)



Zone de rupture par clivage :
Porosité intragranulaire ($\times 1275$)



Zone de rupture mixte (par clivage et intergranulaire): Porosités intra et intergranulaire ($\times 1000$)

Fig. II-7 : Porosités intra et intergranulaire observées sur l'échantillon Mo Cac., E/W (1700) recuit 400 heures à 1670°C

- Dépôts d'alliage molybdène-tungstène

Les dépôts d'alliage bruts sont, dans l'ensemble, de mauvaise qualité principalement lorsqu'ils dépassent une certaine épaisseur (de l'ordre de 50 μ). On observe alors une porosité importante dans les joints de grains, les pores formant même parfois des fissures par coalescence (*figures II-8 et II-9*).

Quelques rares pores sont observables au sein des grains sur les ruptures par clivage.

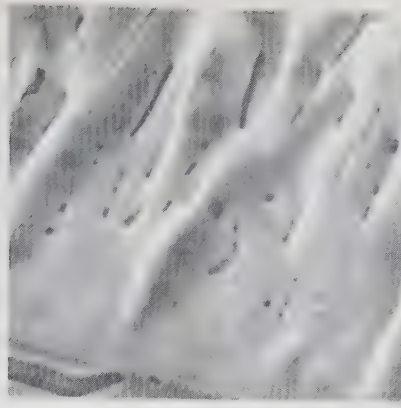
Pour les échantillons de type Mo (Cac. ou Climax) / MoW / W pour lesquels trois températures de dépôt ont été utilisées, ce sont les dépôts réalisés à 1700°C qui présentent le moins de bulles, les dépôts réalisés à 1400°C en contenant une grande quantité (*figure II-8*).

Aucune amélioration n'est constatée dans les dépôts élaborés en plusieurs étapes avec vidanges de la chambre, ni dans ceux réalisés avec vidanges et mélange préalable des gaz de réaction (*figure II-9*). Il n'est donc pas possible de reproduire à volonté, en réalisant le dépôt en plusieurs étapes, la zone saine observée au voisinage du substrat.

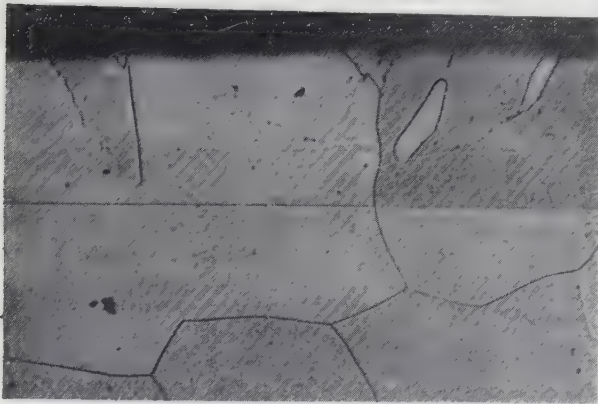
Compte-tenu des examens que nous avons effectués sur les dépôts d'alliage, il est difficile de définir avec certitude la cause de cette porosité. Toutefois, on peut remarquer :

- que les bulles apparaissant toujours loin du substrat, il ne semble pas que celui-ci ait une influence prépondérante,
- que les bulles apparaissent toujours dans le dépôt d'alliage au-delà d'une certaine épaisseur. Cette constatation met en cause la pureté de la phase gazeuse, celle-ci pouvant

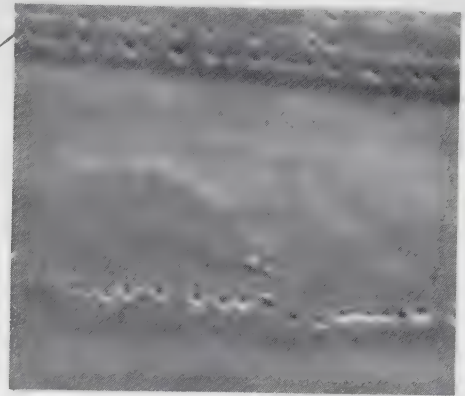
- . soit se contaminer pendant l'opération de dépôt jusqu'à entraîner une modification de la cinétique de déposition,
- . soit contaminer le dépôt par la présence d'impuretés adsorbées, celles-ci n'étant en quantité suffisante qu'après un certain temps de dépôt pour avoir une influence néfaste sur la qualité des revêtements.



Porosité dans l'alliage MoW observée sur une rupture intergranulaire à une interface MoCac., ?/MoW (1400) brut de dépôt ($\times 1000$)

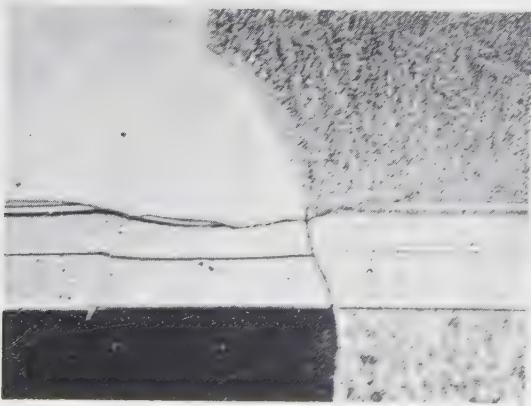


Lisééré observé dans l'alliage ($\times 300$)



Rupture intergranulaire : alignement de bulles correspondant au liséré ci-contre ($\times 2250$)

Mo Climax, E/MoW (1500, 4.10^{-2} , 2, 3) brut de dépôt



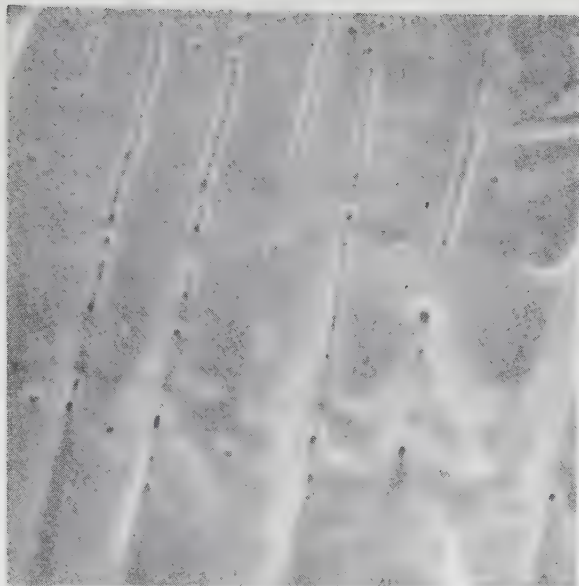
Lisééré observé dans l'alliage ($\times 285$)



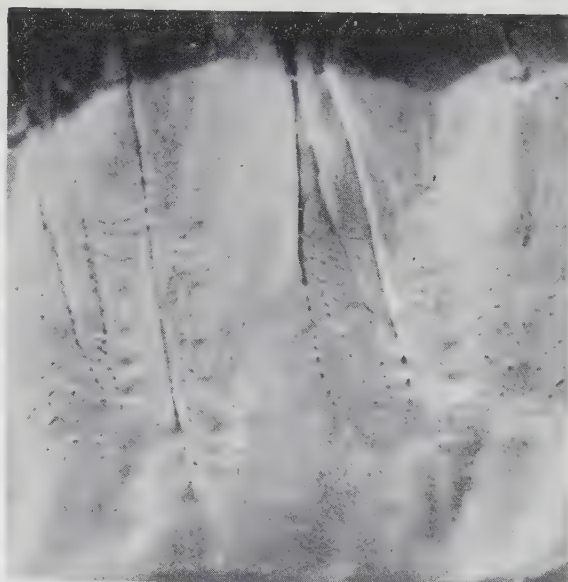
Rupture intergranulaire : alignement de bulles correspondant au liséré ci-contre ($\times 1000$)

Mo Cac., E/MoW (1700, 5.10^{-3} , 2, 3) / W (1700, 9.10^{-3} , 2) brut de dépôt

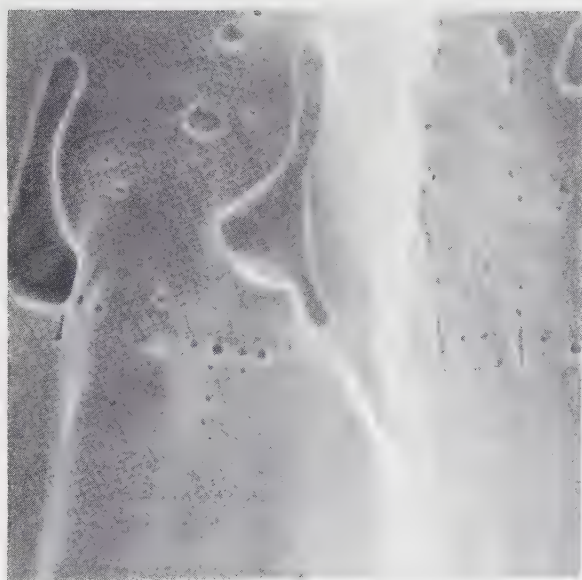
Fig. II-8 : Porosité dans les dépôts d'alliage effectués sur Mo Cac. ou Mo Climax à différentes températures.



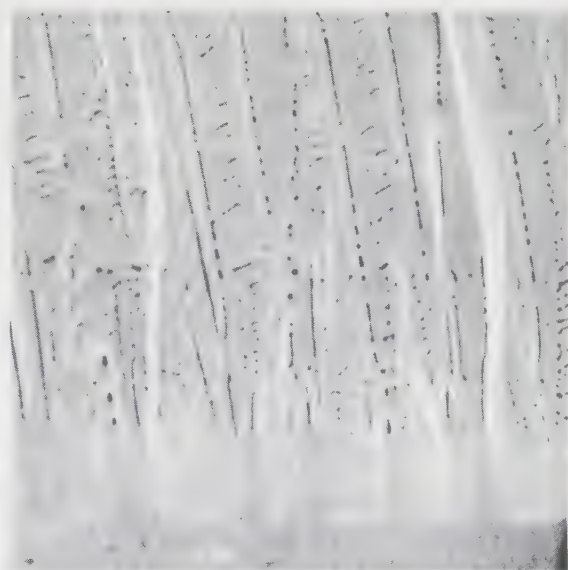
(a) BZ6, E/MoW (1500, $4 \cdot 10^{-2}$, 2, 3)
($\times 2550$)



(b) BZ6, E/MoW (1500, $2 \cdot 10^{-2}$, 2, 3)
avec vidanges ($\times 1275$)



(c) BZ6, E/MoW (1500, $5 \cdot 10^{-2}$, 2, 3)
avec vidanges et mélange des
gaz / W (1500, $4 \cdot 10^{-2}$, 2)
($\times 1650$)



(d) TZM, E/MoW (1500, $5 \cdot 10^{-2}$, 2, 3)
avec vidanges et mélange des
gaz / W (1500, $4 \cdot 10^{-2}$, 2)
($\times 850$)

Fig. II-9 : Porosité observée dans les dépôts d'alliage sur des ruptures intergranulaires. Inefficacité des vidanges et des mélanges de gaz

Ceci expliquerait que les dépôts soient de meilleure qualité aux faibles épaisseurs. Mais, compte-tenu de l'inefficacité de vidanges successives effectuées en cours de dépôt, la contamination au cours du temps de la phase gazeuse ne peut pas être mise en cause.

En ce qui concerne l'adsorption d'impuretés gazeuses, celles-ci peuvent agir de deux manières :

- soit en s'adsorbant sur la surface et en étant piégées dans le dépôt ; il est alors nécessaire que les impuretés soient présentes en grande quantité dans la phase gazeuse pour former un volume de bulles aussi important que celui observé,
- soit, plus vraisemblablement, en s'adsorbant sur la surface et en modifiant la vitesse de désorption des produits gazeux formés lors de la réaction de réduction. La quantité d'impuretés nécessaires pour modifier notablement la vitesse de désorption ne serait suffisante qu'après un certain temps, ce qui expliquerait la présence d'une zone saine au voisinage du substrat. Une fois adsorbées sur la surface, ces impuretés ne peuvent pas être éliminées par une simple vidange de la chambre de réaction, ceci expliquerait l'inefficacité de vidanges successives effectuées en cours de dépôt.

Dans l'hypothèse où l'adsorption d'impuretés gazeuses serait responsable des bulles observées, l'amélioration de la qualité des dépôts avec l'élévation de la température serait alors due à l'influence bénéfique d'une haute température sur la désorption des produits gazeux.

Compte-tenu des difficultés rencontrées par S.U.C.P. pour obtenir de l'hexafluorure de molybdène très pur, il est de toute façon fort probable que la pureté de la phase gazeuse soit un facteur prépondérant.

Il faut également remarquer que le domaine des conditions opératoires dans lequel il est possible d'obtenir un dépôt compact est beaucoup plus réduit dans le cas du molybdène que dans celui du tungstène.

FARON et col. (6) observent en effet que, dans le cas des dépôts de molybdène :

- pour des rapports $\frac{H_2}{MoF_6}$ supérieurs à 3, la compacité des dépôts n'est pas satisfaisante par suite d'un défaut de collement entre faces cristallines

de grande stabilité caractérisées par une forte énergie d'interaction entre une espèce gazeuse et le métal,

- pour des rapports $\frac{H_2}{WF_6}$ inférieurs à 2, on assiste à une attaque du substrat de molybdène. Cette attaque qui s'effectue selon la réaction (8) :



peut se superposer plus ou moins à la réduction. Les vapodépôts de molybdène peuvent alors être fortement perturbés.

Pour les dépôts de tungstène pur, par contre, l'attaque du substrat, selon la réaction (8) :



ne commence à perturber les dépôts de tungstène que pour les très bas rapports $\frac{H_2}{WF_6}$.

Lorsque le dépôt d'alliage a été effectué en plusieurs étapes successives, on observe très nettement les différentes couches (*figure II-2*). Dans certains échantillons, on observe un ou plusieurs lisérés parallèles à l'interface dans le dépôt d'alliage sans qu'un arrêt de l'opération de dépôt n'ait été signalé. Ces lisérés sont associés à des alignements de pores et à une variation de concentration de l'alliage (*figure II-8*). Ils proviennent donc probablement d'un incident en cours de dépôt (fluctuation momentanée des conditions opératoires par exemple).

On observe également dans le dépôt d'alliage des échantillons de type Mo Cac., E/MoW (1700)/W (1700) une sous-couche enrichie en tungstène à l'interface Mo/MoW. Cette sous-couche correspondant au régime transitoire du dépôt présente le grave inconvénient de reproduire localement le couple Mo/W dans lequel la diffusion est favorisée. Les dépôts effectués avec mélange préalable des gaz de réaction n'ont pas permis de supprimer de telles fluctuations que l'on rencontre non pas à chaque interface, mais accidentellement.

II-4. STRUCTURE DES DEPOTS DE TUNGSTENE OBTENUS A BASSE TEMPERATURE ET FORTE PRESSION

En fonction des études préliminaires effectuées à la THOMSON-C.S.F., nous avons sélectionné les conditions opératoires suivantes :

- T = 600°C,	p = 100 Torrs,	R = 6
- T = 600°C,	p = 20 Torrs,	R = 3
- T = 650°C,	p = 10 Torrs,	R = 3

II-4.1. Structure des dépôts bruts obtenus sur substrats polis mécaniquement

Sur la *figure II-10*, nous avons reporté les micrographies correspondant aux trois types de dépôts, à l'état brut, réalisés sur un substrat de molybdène Cacermet poli mécaniquement.

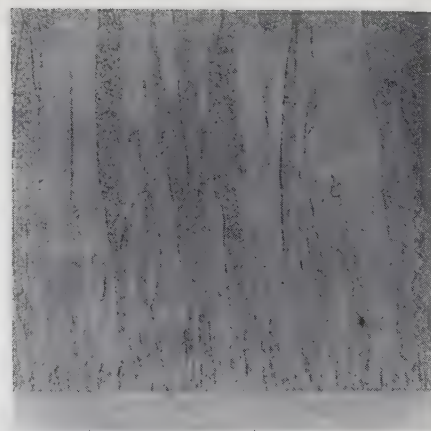
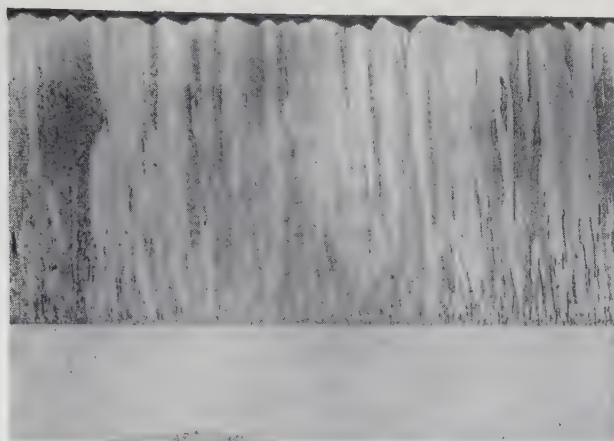
Lorsque l'on effectue le dépôt à basse température (600°C à 700°C) et à forte pression (plusieurs torrs), une forte sursaturation règne dans le réacteur. On obtient ainsi une vitesse d'apport en atomes métalliques sur le substrat V_a très importante, alors que la mobilité superficielle est réduite du fait de la température relativement basse.

Dans ces conditions, la croissance du dépôt s'effectue en deux stades :

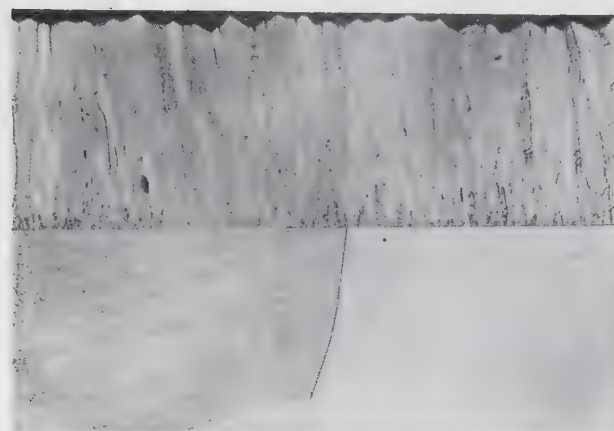
- 1) germination et croissance de petits grains équiaxes généralement orientés au hasard,
- 2) croissance sélective de grains donnant une structure colonnaire ayant une orientation préférentielle perpendiculaire au substrat.

HOLMAN et HUEGEL (9) constatent que la nucléation est généralement très rapide et uniforme. Celle-ci se poursuit par une croissance progressive des grains sur la surface, les faces cristallines étant visibles.

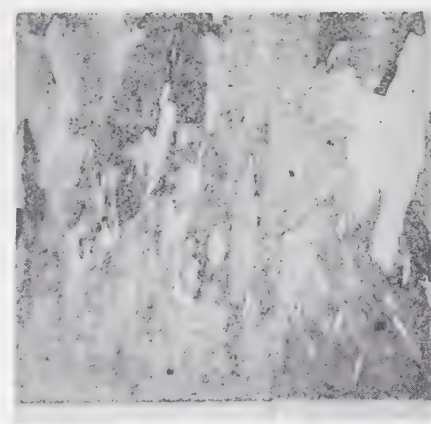
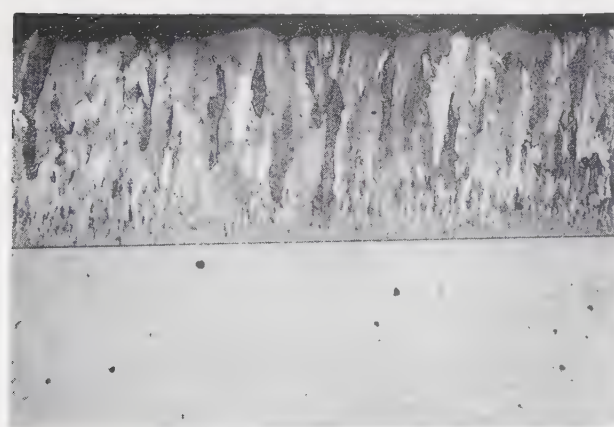
Le passage à une structure à grains orientés se fait par la croissance sélective de certains grains de la première couche présentant l'orientation correspondant à la vitesse de croissance maximale.



Mo Cac., M/W (600, 100, 6)



Mo Cac., M/W (600, 20, 3)



Mo Cac., M/W (650, 10, 3)

Fig. II-10 : Structures des dépôts de tungstène bruts obtenus à basse température et forte pression sur substrats polis mécaniquement

(× 50)

(× 300)

Pour les dépôts de tungstène réalisés à partir de l'hexafluorure, les faces des grains développées préférentiellement sont les faces octaédriques (111). Ces faces forment des pyramides sur la surface libre du dépôt (*figure II-11*).

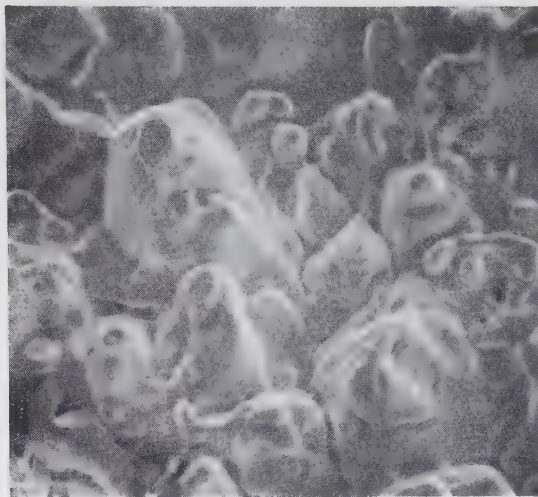


Fig. II-11 : Observation de "pyramides" à la surface du dépôt de W sur l'échantillon Mo BE, M/W (600,20,3) brut de dépôt

($\times 400$)

La croissance se fait alors suivant la direction préférentielle [100].

Les cristaux qui ont dépassé le premier stade de croissance continuent à croître sans changement appréciable de section.

Les dépôts effectués dans les conditions :

- $T = 600^{\circ}\text{C}$, $p = 100$ Torrs, $R = 6$
- $T = 600^{\circ}\text{C}$, $p = 20$ Torrs, $R = 3$

répondent bien à cette description (*figure II-10*).

Par contre, dans les conditions :

- $T = 650^{\circ}\text{C}$, $p = 10$ Torrs, $R = 3$

on constate que dans la première zone, proche du substrat, la structure à petits grains n'apparaît pas sur les micrographies.

L'examen au microscope à balayage de l'interface Mo/W a cependant permis de mettre en évidence la présence d'une zone de germination à petits grains (*figure II-12*).



Fig. II-12 : Observation au microscope à balayage, après fracture, de l'interface Mo/W sur l'échantillon Mo Cac., M / W (650, 10, 3) brut de dépôt
($\times 4500$)

Compte tenu :

- de la faible pression entraînant une diminution de la sursaturation dans le réacteur,

- de la température légèrement supérieure à celle utilisée précédemment (650°C au lieu de 600°C) augmentant la mobilité superficielle sur les cristaux,

il est possible, principalement en début de dépôt, que l'on déclenche la croissance de germes en relation d'épitaxie avec le substrat. En effet, dans le régime transitoire correspondant à l'entrée des gaz et à la naissance des premiers germes, la sursaturation est encore plus faible que celle obtenue en régime permanent. La mobilité superficielle restant insuffisante pour permettre aux atomes de migrer sur de grandes distances,

les germes restent nombreux, mais ils ne présentent entre eux que de très faibles désorientations ou même aucune désorientation. On observe alors au voisinage de l'interface une zone semblant formée d'un grain unique, les sous-grains la constituant ne pouvant être révélés par attaque chimique du fait de la faible désorientation existant entre eux.

Lorsque le régime transitoire est terminé, la sursaturation dans le réacteur augmente et déclenche l'apparition de nouveaux germes dont certains présentent une vitesse de croissance plus importante que celle des grains en épitaxie sur le substrat. On observe alors le développement de la structure colonnaire déjà décrite.

II-4.2. Structures des dépôts bruts obtenus sur substrats attaqués électrolytiquement

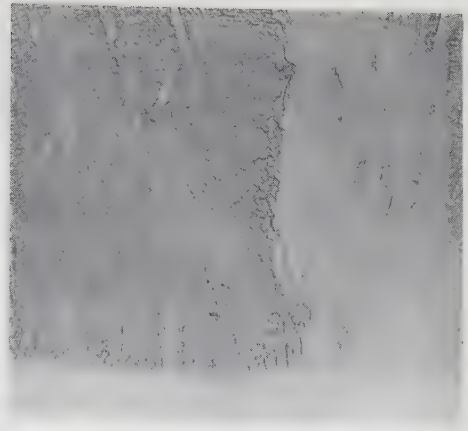
Nous venons de présenter les structures des dépôts réalisés sur du molybdène Cacermet poli mécaniquement (*figure II-10*). Un tel mode de préparation du substrat peut entraîner la formation d'une couche écrouie à sa surface. Au cours du dépôt, l'opération de dégazage sous hydrogène s'effectue à une température trop faible pour que l'on puisse restaurer la surface de l'échantillon. Par suite, nous avons proposé deux modes de préparation du substrat permettant d'effectuer le dépôt sur une surface restaurée ne présentant pas de déformation résiduelle. Ce sont :

- une attaque électrolytique dans une solution de soude et de carbonate de potassium contenant de l'iode comme activant, sous potentiel pulsé (méthode mise au point par la THOMSON-C.S.F.) ;

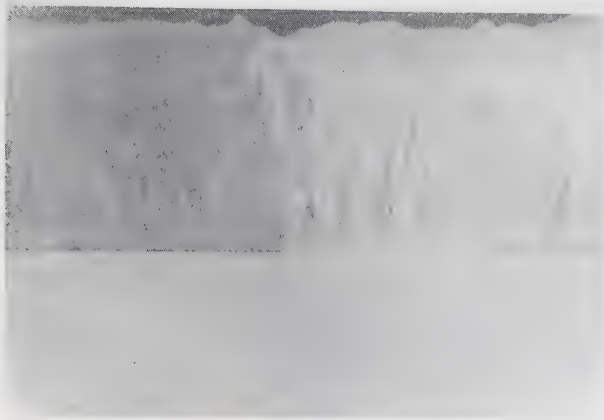
- une recristallisation sous vide par chauffage, à une température supérieure à 2000°C, d'une surface préalablement polie mécaniquement.

Nous examinerons les structures des dépôts obtenus à l'état brut en les comparant à celles qui apparaissent sur une surface présentant un certain degré d'écrouissage au moment de l'opération de dépôt.

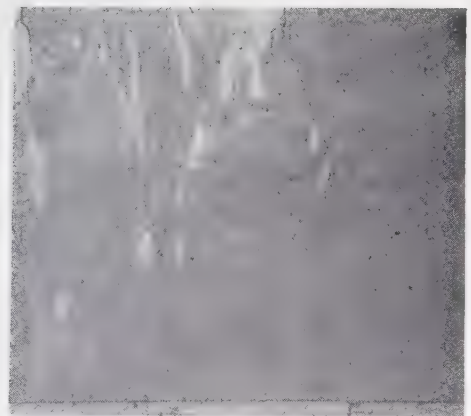
Sur la *figure II-13*, nous avons reporté les micrographies des dépôts à l'état brut obtenus, sur un substrat de molybdène Cacermet attaqué électrolytiquement, dans les conditions suivantes :



Mo Cac., E/W (600, 100, 6)



Mo Cac., E/W (600, 20, 3)



Mo Cac., E/W (650, 10, 3)

Fig. II-13 : Structures des dépôts de tungstène bruts obtenus à basse température et forte pression sur substrats polis électrolytiquement

(× 50)

(× 300)

- T = 600°C,	p = 100 Torr,	R = 6
- T = 600°C,	p = 20 Torr,	R = 3
- T = 650°C,	p = 10 Torr,	R = 3

On constate que la direction de croissance sur un substrat poli électrolytiquement n'est plus perpendiculaire à la surface du substrat.

D'autre part, dans la zone proche du substrat, il est difficile de mettre en évidence les petits grains constituant généralement cette couche.

Dans la zone externe, on observe une structure très nettement colonnaire dans les conditions (600, 100, 6) et (600, 20, 3), cette structure étant beaucoup moins nette dans les conditions (650, 10, 3).

Dans les conditions (600, 100, 6), on notera sur la *figure II-14* la présence d'impuretés ayant entraîné une croissance dendritique au sein du dépôt.



Mo Cac., E / W (600, 100, 6)

(× 470)

Fig. II-14 : *Structure dendritique liée à la présence d'une impureté dans le dépôt*

- Interprétation

Lorsque l'on effectue le dépôt dans les conditions de forte sursaturation (600, 100, 6) et (600, 20, 3) sur une surface écrouie, les germes de croissance du dépôt sont nombreux et ne présentent pas d'orientations privilégiées. On obtient alors près du substrat une sous-couche à grains fins très désorientés. Seules les conditions (650, 10, 3) produisent, principalement dans les premiers instants de l'opération de dépôt, une sursaturation dans le réacteur suffisamment faible et entraînent une légère augmentation de la mobilité superficielle permettant d'obtenir sur un substrat poli mécaniquement une zone à grains fins présentant des relations d'orientations avec le substrat.

Par contre, lorsque l'on effectue le dépôt sur une surface attaquée électrolytiquement présentant un relief de plans denses, les sites de germination ont toujours des orientations cristallographiques déterminées. Il s'en suit que les germes de croissance ont des orientations voisines. On obtient alors au voisinage du substrat une sous-couche présentant des joints de faible désorientation (difficile à révéler par attaque chimique) au-dessus d'un même grain de molybdène.

II-5. CONCLUSIONS

L'étude des structures des revêtements en fonction des paramètres de dépôt nous a permis de mettre en évidence deux grandes familles :

- les dépôts réalisés à haute température et basse pression en épitaxie sur les substrats,
- les dépôts élaborés à basse température et forte pression caractérisés par une zone à grains fins au voisinage du substrat suivie d'une zone à grains colonnaires.

Pour le deuxième type de dépôt, nous avons montré qu'il est possible d'obtenir une zone à grains fins présentant des relations d'orientations avec le substrat dans deux cas :

- lorsque le substrat subit, avant dépôt, une attaque électrolytique révélant les plans denses,

- lorsque la sursaturation dans l'enceinte de dépôt est suffisamment basse dans les premiers instants de la déposition, cette condition étant réalisée pour les paramètres :

650°C, 10 Torr, $R = 3$.

CHAPITRE III

INTERDIFFUSION DANS LE SYSTÈME Mo-W ET POROSITÉ ASSOCIÉE

-oOo-

Dans les émetteurs des convertisseurs thermoioniques, la diffusion du molybdène se produit selon deux processus :

- la diffusion en volume,
- la diffusion dans les défauts du réseau, en particulier dans les joints de grains,

auxquels correspond la formation de pores.

III-1. DIFFUSION EN VOLUME

La détermination du coefficient d'interdiffusion en volume dans le système molybdène-tungstène a été effectuée par ROUX (2). A une température donnée, le coefficient d'interdiffusion est fonction unique de la composition, il ne dépend ni du gradient de concentration initial, ni de la durée du recuit. Il varie exponentiellement avec le titre atomique en tungstène :

$$D_{\text{MoW}} = D_{\text{W(Mo)}} \exp (- 4,398 x_{\text{W}}) \text{ cm}^2/\text{s}$$

la variation avec la température du coefficient d'hétérodiffusion du tungstène dans le molybdène $D_{W(Mo)}$ entre 1820°C et 2180°C étant représentée par l'équation :

$$D_{W(Mo)} = 140 \exp \left(- \frac{136\,000}{RT} \right) \text{ cm}^2/\text{s}$$

D_{MoW} variant exponentiellement avec x_W , la méthode de calcul due à WAGNER (10) permet de déterminer la courbe distribution-pénétration du tungstène dans un couple de diffusion après un recuit d'une durée t à une température connue à partir de ces deux relations. On peut donc déterminer les profondeurs de pénétration du molybdène dans la couche de tungstène et du tungstène dans le substrat de molybdène de part et d'autre de l'interface initiale.

Ainsi, pour un couple de métaux purs Mo/W, la profondeur de pénétration due à la diffusion en volume du molybdène dans le tungstène est :

$$x = 0,776 \sqrt{D_{W(Mo)} t} \quad (x \text{ en cm})$$

A partir des mesures effectuées par ROUX, après 20 000 heures de recuit à 1650°C, le molybdène aura pénétré de 20 μ dans la couche de tungstène.

On constate donc que la diffusion en volume ne peut en aucun cas être responsable de la traversée par le molybdène de la couche de tungstène d'une épaisseur de 200 μ .

III-2. DIFFUSION DANS LES JOINTS DE GRAINS

III-2.1. Rappels sur la structure des joints de grains

Les joints ont d'abord été décrits comme des zones formées d'un "*ciment amorphe*", mais dès 1929, HARGREAVES et HILLS (11) les ont considérés comme des zones de transition raccordant des cristaux d'orientation différente. D'après cette hypothèse, la structure du joint et ses

propriétés doivent dépendre des orientations relatives des cristaux contigus. C'est bien ce qui a été constaté dans la déformation des bicristaux, la fusion des joints, ...

- Joints de faible désorientation

FRANK (12) a donné une méthode générale permettant de décrire les joints de grains faiblement désorientés par un modèle de dislocations. A partir de cette hypothèse, READ et SHOCKLEY (13) ont calculé théoriquement l'énergie d'un joint et ont montré sa variation en fonction de la désorientation des cristaux qui le constituent.

- Joints de forte désorientation

Plusieurs modèles ont été proposés pour décrire les joints fortement désorientés. Ainsi, par exemple, dans le modèle proposé par GOUX (14), la structure du joint résulte d'une déformation du réseau des cristaux contigus.

De toute façon, aucun modèle ne fournit actuellement une bonne description des joints de forte désorientation.

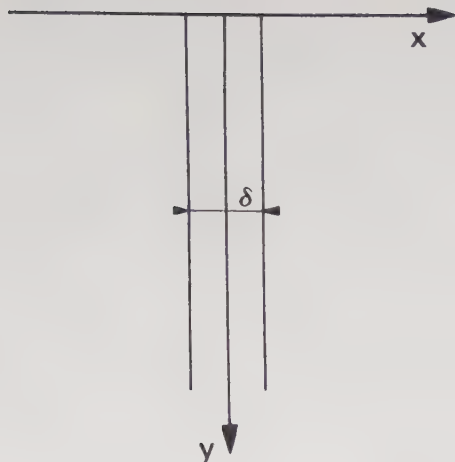
III-2.2. Analyse mathématique de la cinétique de diffusion aux joints

- Cas d'un joint perpendiculaire à la surface libre

FISHER (15), LE CLAIRE (16), WHIPPLE (17), BORISOV (18), TURNBULL et HOFFMAN (19), QUEISSER, HUBNER et SHOCKLEY (20), SUZUOKA (21) ont donné différentes solutions plus ou moins rigoureuses du problème.

Pour tous ces calculs, les hypothèses suivantes sont faites :

- le joint est normal à la surface de l'échantillon,
- sa largeur δ est faible et constante,
- le joint ainsi défini est caractérisé par un coefficient de diffusion D' beaucoup plus grand que le coefficient de diffusion D .



sion en volume D,

- D et D' sont supposés indépendants de la concentration.

Avec ces hypothèses, on aboutit au système d'équations :

$$\left\{ \begin{array}{l} D' \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{2 D}{\delta} \frac{\partial C}{\partial x} = \frac{\partial C}{\partial t} \quad , \quad \text{pour} \quad x = \frac{\delta}{2} \\ D \left[\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right] = \frac{\partial C}{\partial t} \quad |x| > \frac{\delta}{2} \end{array} \right.$$

C étant la concentration de l'élément diffusant, et t le temps.

Pour résoudre ce système, il est nécessaire de fixer les conditions aux limites.

Dans tous les modèles, on suppose que la concentration varie de façon continue.

Nous ne donnerons ici que la solution proposée par FISHER qui adopte les conditions suivantes :

$$\begin{array}{lll} t < 0 & C = 0 & \text{quelque soient } x, y \\ t > 0 & C = C_0 & \text{à la surface.} \end{array}$$

En faisant les hypothèses simplificatrices suivantes :

- on ne s'intéresse qu'aux profondeurs y assez grandes où la contribution du joint est prépondérante,

- la concentration dans le joint n'est fonction que de y ,
- $\frac{\partial C}{\partial t} = 0$ pour $x = \pm \frac{\delta}{2}$,

on obtient alors :

$$C = C_0 \exp \left[- \left(\frac{4}{\pi t_1} \right)^{1/4} y_1 \right] \operatorname{erfc} \left(\frac{x_1}{2 \sqrt{t_1}} \right)$$

avec

$$\left\{ \begin{array}{l} t_1 = \frac{Dt}{\delta^2} \\ x_1 = \frac{x}{\delta} \\ y_1 = \frac{y}{\delta \left(\frac{D'}{D} \right)^{1/2}} \end{array} \right.$$

La profondeur de pénétration dans le joint est alors donnée par l'équation :

$$y = - \left(\delta \frac{D'}{D} \right)^{1/2} \left(\frac{\pi Dt}{4} \right)^{1/4} \ln \frac{C}{C_0}$$

- Diffusion dans un polycristal

En négligeant les variations de D' avec la désorientation et si les joints sont perpendiculaires à la surface libre, la solution de Fisher est applicable à un polycristal à condition que le diamètre moyen des grains soit supérieur à la "distance de diffusion".

Les résultats sont peu modifiés si les joints font un angle faible avec la normale à la surface. En effet, le coefficient de diffusion D'_φ dans un joint faisant un angle φ avec la normale se déduit du coefficient D' déterminé à partir d'un joint perpendiculaire à la surface par l'équation :

$$D'_\varphi = D' \cos^2 \varphi$$

- Solutions tenant compte de la structure du joint

Deux méthodes permettent d'analyser la cinétique de diffusion aux joints de grains en tenant compte de la structure du joint. Toutes deux ne s'appliquent qu'aux joints de flexion symétriques faiblement désorientés ($\theta < 30^\circ$). Rappelons qu'un joint de flexion symétrique est obtenu si les deux réseaux peuvent être amenés en coïncidence par une simple rotation autour d'un axe situé dans leur plan de symétrie.

La méthode proposée par TURNBULL et HOFFMAN (19) n'est pas en fait une solution mathématique des équations de diffusion. Elle permet simplement de déterminer le coefficient le long des dislocations en partant du paramètre $p = D'\delta$ déterminé par exemple par la méthode de Fisher. QUEISSNER, HUBNER et SHOCKLEY (20), au contraire, donnent une nouvelle solution mathématique des équations de diffusion, qui tient compte de la structure du joint et, en particulier, de l'interaction entre les dislocations et les atomes de soluté qui diffusent dans le joint. Malheureusement, ce modèle ne s'applique qu'à la diffusion d'atomes de soluté en faible concentration dans un solvant.

III-2.3. Relations entre la diffusion intergranulaire et la structure des joints

- Joints de forte désorientation

Les études de diffusion effectuées sur des cristaux basaltiques désorientés d'un angle θ_j autour d'un axe commun montrent que la vitesse de diffusion varie avec la désorientation (22) (23) (24) (25). Elle croît depuis des valeurs de θ_j comprises entre 0 et 20° , passe par un maximum pour des valeurs de θ_j situées généralement entre 30 et 50° , puis décroît (figure III-1).

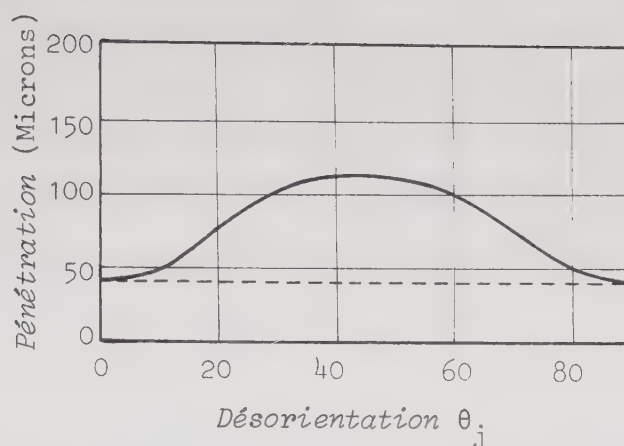


Fig. III-1 : Influence de la désorientation θ_j sur la pénétration y dans le joint pour la diffusion de Ni^{63} dans des bicristaux de nickel à $1100^\circ C$. [UPTHEGROVE et SINNOTT (22)]

L'ensemble des résultats expérimentaux semble montrer que la vitesse de diffusion aux joints est d'autant plus grande que l'énergie du joint est plus élevée.

On constate par ailleurs une anisotropie de croissance dans le joint reliée à une anisotropie de la structure.

- Joints de faible désorientation

Les études de l'influence de la désorientation sur la diffusion dans des joints de flexion effectuées par TURNBULL et HOFFMAN (19), YUKAWA et SINNOTT (25) et UPTHEGROVE et SINNOTT (22) sont contradictoires. Mais ces contradictions peuvent n'être qu'apparentes, compte-tenu de la difficulté d'interprétation des modèles mathématiques utilisés. Il semblerait que l'énergie d'activation pour la diffusion intergranulaire dans les joints de flexion soit indépendante de la désorientation aux faibles angles ($< 20^\circ$).

L'anisotropie de diffusion intergranulaire dans de tels joints a, par contre, été nettement mise en évidence par HOFFMAN (26), OKKERSE, TIEDEMA et BURGERS (27) et montre que la diffusion est plus rapide dans la direction parallèle aux lignes de dislocations que dans la direction perpendiculaire.

En ce qui concerne les joints de torsion, caractérisés par une rotation des grains contigus d'un angle θ_j autour d'un axe perpendiculaire au plan du joint, leur structure est beaucoup plus complexe et très peu d'études de diffusion ont été réalisées dans de tels joints. Toutefois, de tels joints pouvant être décrits par plusieurs familles de dislocations vis, il est probable que l'influence de la désorientation sur le paramètre D_{δ} sera analogue à celle observée pour les joints de flexion et l'anisotropie de diffusion faible.

III-2.4. Diffusion intergranulaire du molybdène dans le tungstène

Les seules mesures de coefficients de diffusion du molybdène dans les joints de grains du tungstène dont nous ayons connaissance ont été réalisées par Butz et col. (28). Ces auteurs ont procédé à trois déterminations à haute température dans des joints formés par la mise en présence par pressage à chaud de faces (110) et (111) de monocristaux de tungstène. Les concentrations en molybdène après recuit ont été mesurées au microanalyseur électronique. Les valeurs de $D_{gr\delta}$ et de D_{gr} obtenues sont regroupées dans le tableau III-1.

Tableau III-1

Coefficients de diffusion du molybdène dans les joints de grains du tungstène -- Résultats de BUTZ et col. (28)

Température (°C)	$D_{gr\delta}$ (cm ⁵ /s)	D_{gr} (cm ² /s)
1840	$1,9 \cdot 10^{-14}$	$3,8 \cdot 10^{-7}$
1960	$3,3 \cdot 10^{-14}$	$6,7 \cdot 10^{-7}$
2090	$3,8 \cdot 10^{-14}$	$7,6 \cdot 10^{-7}$

A ces températures, les valeurs des coefficients de diffusion dans les joints de grains sont 10^5 à 10^7 fois plus élevées qu'en volume.

Le domaine de température étudié étant trop limité et le nombre de mesures étant réduit, il n'est cependant pas possible d'extrapoler la valeur de D_{gr} à 1660°C avec suffisamment de précision. D'autre part, les mesures ont été faites sur des "bicristaux" obtenus par pressage à chaud de deux monocristaux. Or on sait que la diffusion dépend très fortement de la structure des joints de grains. Bien que CANON et STARK (29) aient montré que l'auto-diffusion du nickel dans les joints de grains n'est pas modifiée lorsque l'on utilise des bicristaux soudés par diffusion ou bruts de croissance, les valeurs obtenues par BUTZ et col. ne peuvent pas être considérées comme représentatives de la diffusion intergranulaire dans le tungstène massif ou en couche.

Il est cependant certain que la diffusion dans les joints de grains est beaucoup plus rapide que la diffusion en volume, cette différence étant d'autant plus accentuée que la température est basse.

C'est donc la diffusion intergranulaire qui, à la température de 1660°C, sera responsable des perturbations observées dans les convertisseurs thermoioniques (arrivée de molybdène à la surface des émetteurs, formation de pores).

III-3. DIFFUSION DANS LES AUTRES DEFAUTS DU RESEAU

Les dislocations isolées, tout comme les joints de grains constituent des chemins de diffusion préférentiels.

De la même façon, les défauts microscopiques que constituent les fissures et les pores à l'intérieur d'un métal favorisent un accroissement du transport des atomes. Deux mécanismes sont possibles :

- la diffusion superficielle sur les parois des fissures et des pores,
- la diffusion par évaporation - condensation à l'intérieur des cavités.

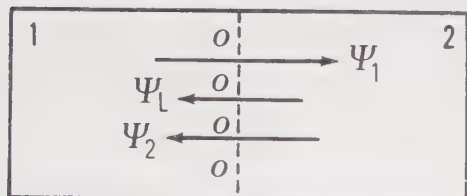
La contribution des défauts de structure au transport global des

atomes dans un matériau métallique est d'autant plus importante que la température est faible.

III-4. POROSITE INTRAGRANULAIRE ENTRAINEE PAR L'EFFET KIRKENDALL DÙ A LA DIFFUSION EN VOLUME

Considérons un couple de diffusion métallique. En disposant dans le plan de soudure entre les deux métaux 1 et 2 des fils très fins se comportant comme des repères inertes, on observe au cours de la diffusion en volume un déplacement de ces repères. Leur déplacement reproduit le mouvement des plans du réseau auxquels ils sont soudés. C'est "l'effet Kirkendall" mis en évidence pour la première fois par SMIGELSKAS et KIRKENDALL (30) dans un couple cuivre/laiton.

L'effet Kirkendall montre que le flux par rapport aux plans du réseau du constituant 1 est plus grand que le flux de 2 dans le sens contraire. Il en résulte un flux net d'atomes (1 + 2) à travers chaque plan du réseau dans la zone de diffusion



$$\psi_1 + \psi_2 \neq 0$$

Par conséquent, un côté de l'échantillon doit s'élargir pour contenir le transport net d'atomes qu'il reçoit, tandis que l'autre côté doit se rétrécir, d'où le mouvement des repères.

Dans l'hypothèse où la diffusion en volume des atomes des constituants 1 et 2 se produit par un mécanisme lacunaire (cas du système molybdène/tungstène), l'effet Kirkendall montre donc qu'il y a échange préférentiel d'un des deux types d'atomes avec les lacunes. Il en résulte un flux de lacunes ψ_L à travers le plan des repères tel que :

$$\psi_1 + \psi_2 + \psi_L = 0$$

Dans la partie riche en 1 de la zone de diffusion, la concentration en lacunes devient donc supérieure à la concentration d'équilibre, et inférieure à celle-ci dans la partie riche en 2. Il doit donc y avoir création de lacunes d'un côté du plan des repères et annihilation de lacunes de l'autre côté.

Il est admis que les sources et puits de lacunes nécessaires pour expliquer l'effet Kirkendall proviennent des dislocations ainsi que les travaux de BALLUFFI et col. l'ont mis en évidence (31 à 35). On suppose que ce sont les crans de dislocations qui agissent (32) (36) en absorbant ou en émettant des défauts ponctuels qui se déplacent ainsi le long de la dislocation en entraînant sa montée. La force motrice qui provoque cette montée est la sursaturation en lacunes (31) (36) représentée par le degré de sursaturation S :

$$S = \frac{n_L - n_L^e}{n_L^e}$$

Suivant la valeur de la sursaturation et la mobilité des crans, les dislocations pourront ou non éliminer les lacunes en excès dues à l'effet Kirkendall. Si l'efficacité des dislocations n'est pas suffisante, en particulier dans les régions où le nombre de lacunes à annihiler est très élevé, le mécanisme de montée pourra être insuffisant. L'élimination des lacunes pourra alors se faire par condensation sur des germes hétérogènes, donnant ainsi naissance à des pores microscopiques.

Les pores apparaissent dans la zone où la sursaturation en lacunes est maximale, cette condition étant réalisée en général au voisinage de l'interface de Kirkendall (plan de soudure initial) du côté du métal qui diffuse le plus rapidement.

III-5. POROSITE INTERGRANULAIRE ASSOCIEE A LA DIFFUSION AUX JOINTS DE GRAINS

On observe que la diffusion du molybdène dans les joints de grains du tungstène s'accompagne d'une formation accrue de la porosité dans le molybdène à l'aplomb des joints de grains du tungstène.

Dans un joint de grains, le transport des atomes de molybdène, à travers un plan marqué, devient beaucoup plus important que si la seule diffusion en volume agissait. Schématiquement, on peut dire que l'apparition des pores, liée à l'existence locale d'un flux de lacunes élevé, est fonction de la différence qui existe entre les flux de transport du molybdène et du tungstène :

$$\text{porosité} = f (\phi_{\text{Mo}} - \phi_{\text{W}})$$

Dans un joint de grains du tungstène, le flux des atomes de molybdène est très grand. A l'aplomb de ce joint dans le molybdène, la concentration d'excès en lacune est très grande. Par suite du départ des atomes dans le joint de grains, la formation des pores est donc fortement favorisée et si les germes nécessaires à la germination des pores sont présents, on observe une porosité beaucoup plus importante que celle due à la seule diffusion en volume.

III-6. RAPPEL DES RESULTATS OBTENUS PAR ROUX (2) SUR LA FORMATION DES PORES DANS LE SYSTEME Mo/W A PARTIR DE L'ETUDE DE COUPLES SOUDES

Dans le système molybdène - tungstène, le molybdène diffuse plus rapidement que le tungstène [SMOLIN et col. (37), ROUX (2)], ainsi que le laissent prévoir les valeurs respectives de leurs points de fusion.

Afin de caractériser les circonstances de formation des pores, ROUX a réalisé des couples de diffusion massifs Mo/W, alliage MoW/W et Mo/alliage MoW par soudure par pression à chaud de pastilles métalliques.

Nous rappellerons brièvement les principaux résultats obtenus.

III-6.1. Position des pores dus au processus de diffusion en volume

Lorsque des pores microscopiques sont visibles, ils sont ali-

gnés à proximité de l'interface de soudure initiale dans un plan de composition définie, situé du côté riche en molybdène de la zone de diffusion des couples Mo/W et alliage MoW/W. Ce plan correspond à un titre massique en tungstène $\omega_W = 0,20$ dans les couples de métaux purs Mo/W. Par contre, dans les couples différentiels Mo/alliage MoW, aucune porosité n'est visible ; le gradient de composition initial joue donc un rôle important sur la formation des pores.

III-6.2. Forme des pores

ROUX constate que (*figure III-2*) :

- dans la zone riche en molybdène, les pores sont des polyèdres ayant des faces bien définies,
- dans la zone riche en tungstène, la surface des pores est arrondie, aucun facettage n'est visible.

A l'intérieur d'un même grain, les faces planes délimitant la surface des pores présentent des orientations communes (*figure III-3*). Ces plans doivent correspondre à des plans cristallographiques déterminés.

III-6.3. Densité des pores

De façon générale, la densité des pores varie d'un grain à un autre à l'intérieur d'un même échantillon et la répartition en taille est hétérogène (*figure III-4*).

On constate d'autre part que la porosité diminue lorsque le gradient de composition initial décroît (*figure III-4 a et b*). Par ailleurs, lorsque la durée de recuit augmente, le nombre des pores diminue et leur taille augmente. Les pores coalescent pour donner naissance à des cavités allongées (*figure III-5*).



(a)



(b)

Fig. III-2 : *Forme des pores dans un échantillon Mo/W soudé recuit 576 h à 1659°C*

(a) côté riche en Mo

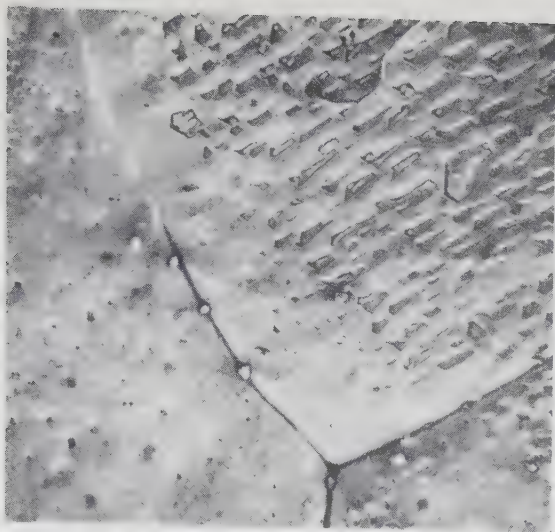
(b) côté riche en W

(× 945)



Fig. III-3 : *Mise en évidence de l'orientation privilégiée des facettes des pores. Echantillon Mo/W soudé, recuit 91 heures à 2170°C, puis 576 heures à 1659°C. Surface de rupture du côté riche en molybdène*

(× 200)



(a)



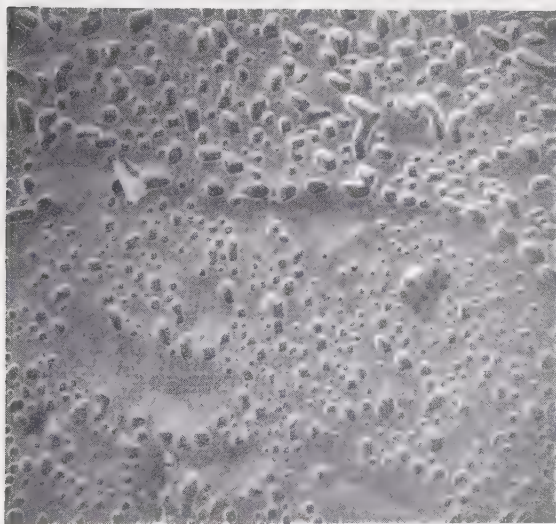
(b)

Fig. III-4 : *Variation de la densité des pores*

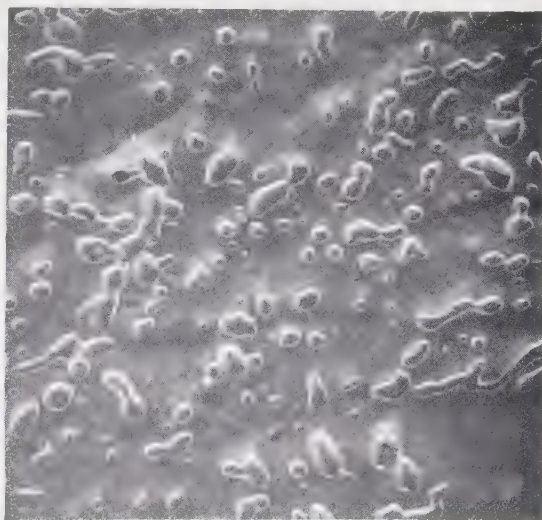
(a) Echantillon Mo/W soudé recuit 91 h à 2170°C, puis 576 h à 1659°C

(b) Echantillon Mo 80 W 20/W soudé recuit 143 h à 2058°C, puis 576 h à 1659°C

Surface de rupture côté riche en molybdène (×50)



576 h



1057 h

Fig. III-5 : *Evolution de la taille des pores en fonction du temps dans un échantillon Mo/W soudé recuit à 1660°C* (× 200)

III-6.4. Paramètres influençant la formation des pores

III-6.4.1. Influence de la sursaturation en lacunes

- Influence du gradient de composition initial

D'après les résultats théoriques de BAILLY (38), si l'on suppose que les lacunes ne sont pas en équilibre, il doit exister près de l'interface de Kirkendall un puits de lacunes (comme en témoigne l'apparition des pores dans le système Mo/W) dont l'effet est de ramener la concentration en lacunes à sa valeur d'équilibre. La porosité apparaît au voisinage du plan qui possède la vitesse de déplacement maximale, c'est-à-dire pour le maximum de :

$$v = (D_{\text{Mo}} - D_{\text{W}}) \frac{\partial x_{\text{Mo}}}{\partial z}$$

où D_{Mo} et D_{W} sont les coefficients de diffusion intrinsèques.

Si l'on diminue le gradient de composition initial en réalisant un couple de diffusion différentiel entre une pastille de tungstène pur et une pastille Mo 80 W 20 (concentration du plan des pores dans un couple de métaux purs), la formation de pores Kirkendall est fortement réduite (*figure III-4*). Dans un tel couple, la vitesse de déplacement maximale v et l'écart maximal $D_{\text{Mo}} - D_{\text{W}}$ diminuent avec le gradient de composition. Par suite, le flux de lacunes et donc la concentration d'excès de lacunes sont réduits et les lacunes peuvent alors s'éliminer sur les crans des dislocations. L'effet sera plus fort encore dans un couple différentiel Mo/alliage Mo 80 W 20 où aucune porosité n'apparaît.

On peut donc réduire très fortement la formation des pores dans le système Mo/W en interposant entre le molybdène pur et le tungstène pur une barrière "anti-porosité" constituée par un alliage de teneur en tungstène de l'ordre de 20 % massique.

- Influence de la température

La porosité Kirkendall, dans un couple de diffusion Mo/W, devient

de plus en plus faible au fur et à mesure que la température d'essai croît. En effet, les mesures de SMOLIN et col. (37) montrent que la différence entre les coefficients d'autodiffusion du molybdène et du tungstène diminue lorsque la température augmente. Par suite, la concentration d'excès des lacunes va diminuer dans un couple de diffusion donné lorsque la température de recuit croît. Parallèlement, la mobilité des crans de dislocations augmente avec la température, l'élimination des lacunes en excès devient de plus en plus facile.

D'autre part, si l'on recuit à basse température (1660°C) un échantillon ayant déjà subi un traitement à haute température (2170°C - 91 h) et si l'on compare les répartitions des pores dans cet échantillon et dans un échantillon recuit seulement à basse température, on constate que les pores sont plus gros mais beaucoup moins nombreux dans l'échantillon ayant subi le pré-traitement à haute température (*figure III-6*). Ceci semble indiquer que le nombre de germes est plus faible. La germination se produit donc vraisemblablement sur des impuretés solubles.

III-6.4.2. Influence de la diffusion du molybdène dans les joints de grains du tungstène

La formation des pores est accélérée par la diffusion du molybdène dans les joints de grains du tungstène (*figure III-7*) et ceci même aux températures de recuit les plus élevées (2100°C). Par suite, lorsque l'on utilise du tungstène fritté qui possède de nombreux joints de grains, on observe une très forte porosité même dans un couple différentiel alliage/W fritté.

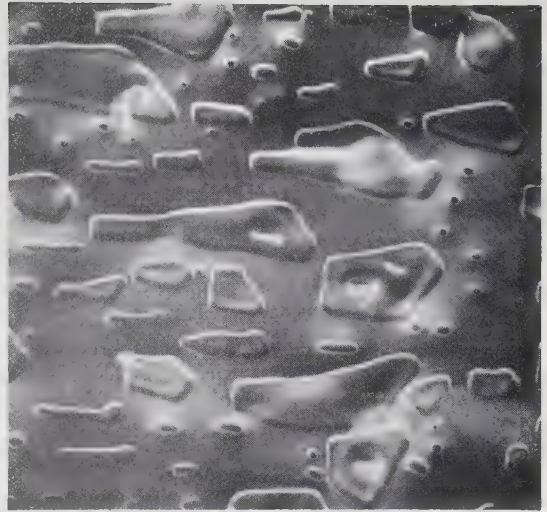
L'état structural du tungstène a donc une influence très importante sur la formation de la porosité dans les couples Mo/W.

III-6.4.3. Germination des pores

Il est probable que la germination des pores observés dans les couples soudés provienne de débris dus à l'opération de polissage des



(a) Côté Mo ($\times 200$)



(b) Côté W ($\times 200$)

Fig. III-6 : Influence d'un pré-traitement à haute température sur la dimension des pores dans des échantillons Mo/W soudés et recuits

(a) 576 h à 1660°C

(b) 91 h à 2170°C , puis
576 h à 1660°C

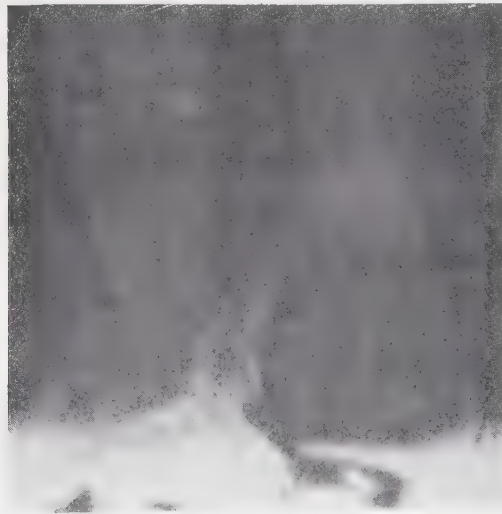


Fig. III-7 : Avancée de molybdène dans un joint de grains du tungstène et porosité associée

Image X en molybdène ($100\ \mu \times 100\ \mu$) sur un échantillon Mo/W soudé recuit 576 heures à 1659°C

pastilles et présents à l'interface de soudure.

Compte-tenu des limitations imposées par l'appareillage de soudure, il n'a pas été possible de procéder à un nettoyage sous hydrogène des pastilles avant de les amener en regard l'une de l'autre pour l'opération de soudure. De ce fait, la germination s'effectue toujours sur les nombreux débris présents à l'interface.

CHAPITRE IV

POROSITÉ DIFFUSIONNELLE DANS LES REVÊTEMENTS RÉALISÉS À HAUTE TEMPÉRATURE ET BASSE PRESSION

-oOo-

Etant donné l'importance de la pénétration du molybdène dans les joints de grains du dépôt de tungstène et par suite de la porosité qui lui est associée, nous avons entrepris l'étude de revêtements réalisés à haute température (1300 à 1900°C) et basse pression (10^{-1} à 10^{-3} T). Dans de telles conditions, la sursaturation dans le réacteur est faible et, comme nous l'avons vu dans le chapitre II, le dépôt croît en épitaxie sur le substrat permettant de minimiser, pour un substrat donné, le nombre de joints de grains dans le dépôt.

D'autre part, à la suite des résultats obtenus par ROUX (2) sur l'interdiffusion dans des couples massifs molybdène-tungstène montrant qu'il est possible de réduire très fortement la formation des pores Kirkendall en interposant entre le molybdène pur et le tungstène pur un alliage de teneur en tungstène supérieure à 20 % massique, nous avons, en plus des revêtements simples de tungstène, tout spécialement porté notre attention sur des revêtements doubles alliage MoW/W. La réalisation industrielle de dépôts d'alliage MoW est en effet possible par coréduction des hexafluorures de molybdène et de tungstène.

Dans ces échantillons présentant un nombre réduit de joints de grains, nous avons pu distinguer :

- la porosité Kirkendall due à la diffusion en volume,
- la porosité intergranulaire due à la diffusion aux joints de grains.

L'étude de ces deux types de porosités, effectuée principalement dans des couples Mo pur ou faiblement allié/MoW nous a permis de préciser les facteurs ayant une influence prépondérante sur la formation des pores.

Nous présenterons successivement les résultats acquis sur :

- la stabilité de la structure des dépôts au cours des recuits,
- l'influence de la diffusion dans les joints de grains,
- l'influence des sites de germination.

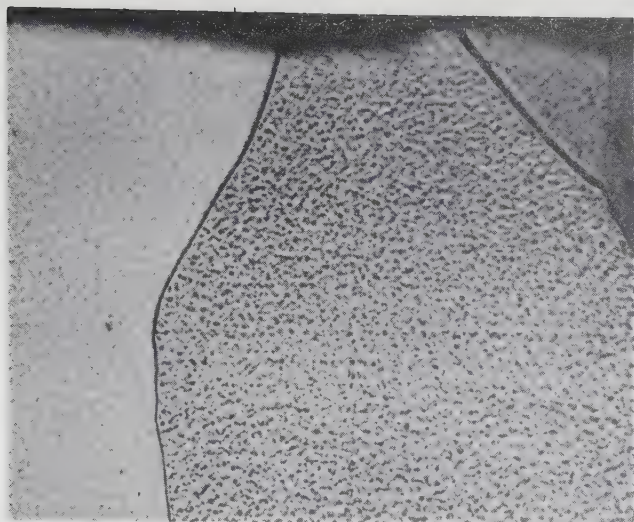
IV-1. STABILITE DE LA STRUCTURE DES DEPÔTS AU COURS DE MAINTIENS ISOTHERMES

A 1670°C

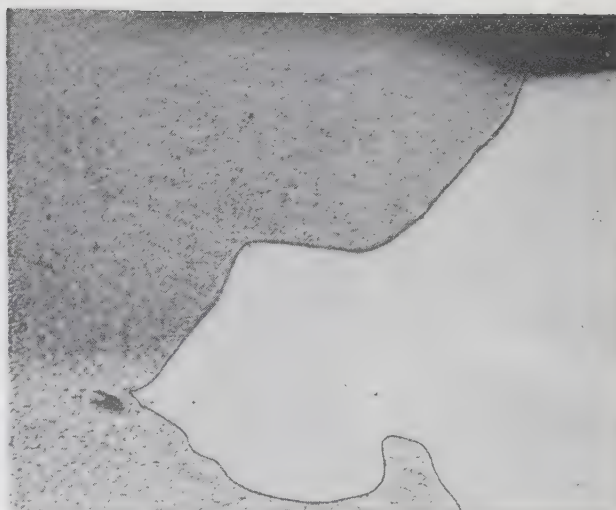
La température du maintien isotherme (1670°C) étant toujours très voisine de la température de dépôt pour les revêtements réalisés à haute température et basse pression, la structure de ceux-ci n'évolue pratiquement pas (*figures IV-1 et IV-2*).

Dans le cas des dépôts sur des substrats TZM et BZ6 à grains moyens (*figure II-4*), un grossissement du grain est observé dans la zone à grains moyens proche de l'interface (*figure IV-3*).

Après recuit, on observe toujours dans les dépôts d'alliage une grande quantité de bulles de tailles importantes dans les joints de grains et quelques bulles plus petites au sein des grains. Ces bulles sont principalement localisées vers l'extérieur du dépôt. Elles proviennent de la coalescence, au cours du recuit, des bulles observées dans les dépôts bruts auxquelles peut s'ajouter une part de porosité due à la diffusion lorsque le



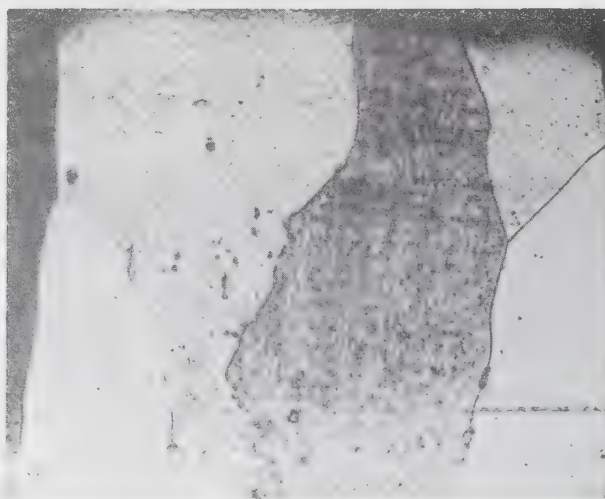
Mo Climax ($\times 200$)



Mo fritté ($\times 200$)

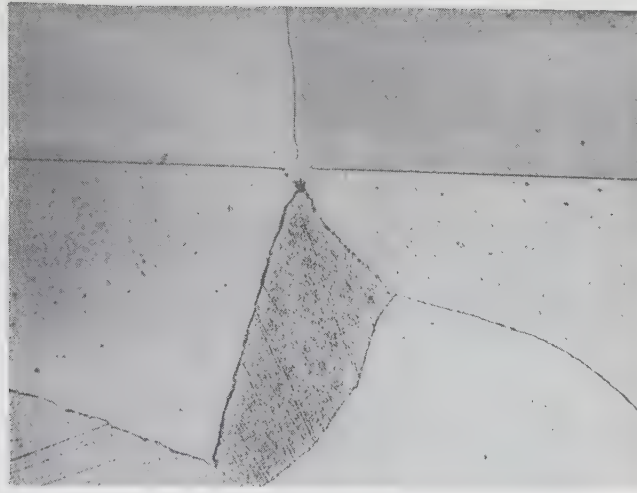


BZ6 ($\times 200$)



TZM ($\times 200$)

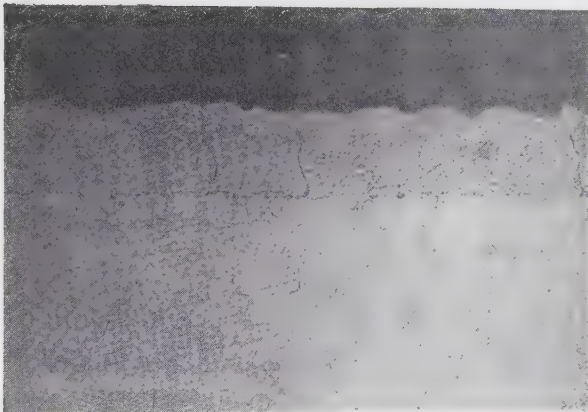
Fig. IV-1 : Stabilité de la structure, après 400 h de recuit à 1670°C , de dépôts successifs d'alliage MoW et de W réalisés à 1500°C sous 5.10^{-2} Torrs, avec $R = 2$ sur divers substrats



Mo Cac., E/W (1700)

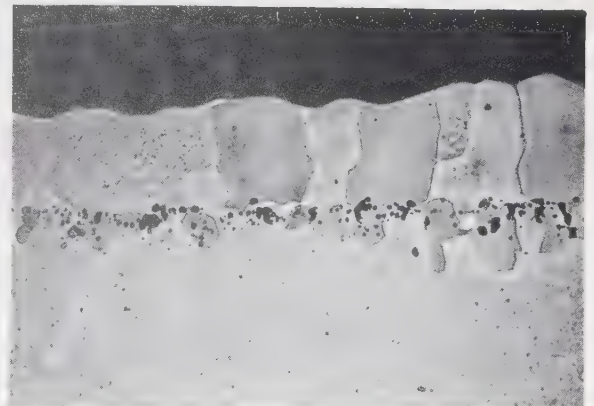
($\times 80$)

Fig. IV-2 : *Stabilité de la structure du dépôt après 400 h de recuit à 1670°C*



TZM, ?/W (1530, $4,5 \cdot 10^{-2}$, 2)

($\times 50$)



BZ6, ?/W (1530, $4,5 \cdot 10^{-2}$, 2)

($\times 80$)

Fig. IV-3 : *Structure des dépôts après 370 h de recuit à 1670°C*

dépôt d'alliage est suivi d'un dépôt de tungstène. Toutefois, la porosité due à la diffusion est un phénomène secondaire puisque l'on observe des bulles dans les dépôts d'alliages même lorsque ceux-ci ne sont pas associés à du tungstène (*figure IV-4*).

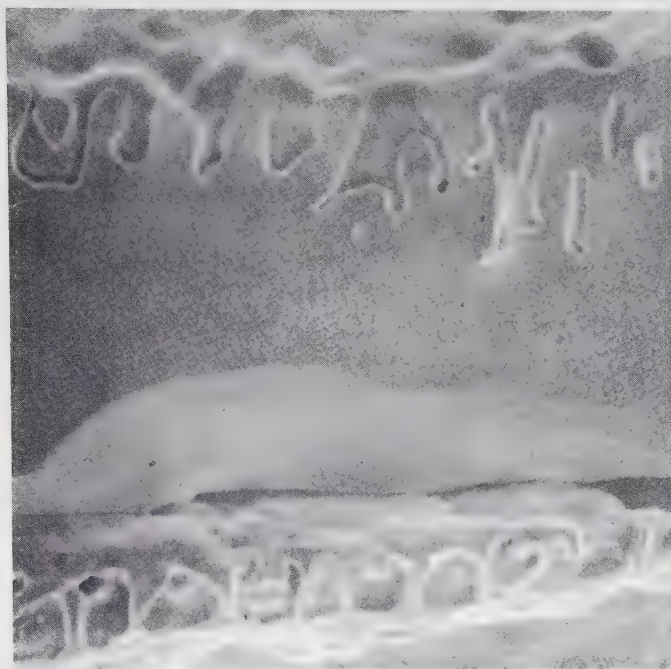


Fig. IV-4 : Bulles dans l'alliage MoW après 400 h
de recuit à 1670°C (× 800)

BZ6, E/MoW (1500, $2 \cdot 10^{-2}$, 2, 3) (avec vidanges)

Ces bulles de gaz ne nous ont pas permis d'étudier la porosité due à la diffusion aux interfaces MoW/W. Dans les échantillons contenant un dépôt d'alliage, seule l'interface substrat/MoW permet donc d'étudier la formation des pores associés à la diffusion.

IV-2. INFLUENCE DE LA DIFFUSION AUX JOINTS DE GRAINS

Lorsque l'on compare sur un même échantillon :

- les pores Kirkendall dus à la diffusion en volume avec
- les pores intergranulaires dus à la diffusion aux joints de

grains, on constate que les pores intergranulaires ont une taille beaucoup plus importante que les pores Kirkendall (*figures IV-9 et IV-13*). Ils sont en effet associés à une pénétration préférentielle du molybdène dans les joints de grains du dépôt, celle-ci étant comparable quel que soit le type de substrat utilisé lorsque le gradient de composition initial est le même (*figure IV-5*).

IV-3. INFLUENCE DES SITES DE GERMINATION SUR LA FORMATION DE LA POROSITE

DUE A LA DIFFUSION

Les substrats utilisés contiennent, au niveau des interfaces substrat/W et substrat/MoW, des inclusions et des défauts de structure pouvant servir de sites de germination pour la porosité due à la diffusion.

En ce qui concerne les substrats de molybdène "pur", il est nécessaire de faire une distinction entre :

- le molybdène Climax qui contient de rares inclusions (*figure IV-6 a*),
- le molybdène Cacermet qui, suivant les lots, peut renfermer de très nombreuses inclusions (*figure IV-6 b*) ou posséder la pureté du molybdène Climax, et
- le molybdène fritté Bocuze qui, compte-tenu de sa méthode d'élaboration, présente de nombreux défauts de structure.

Pour les substrats alliés :

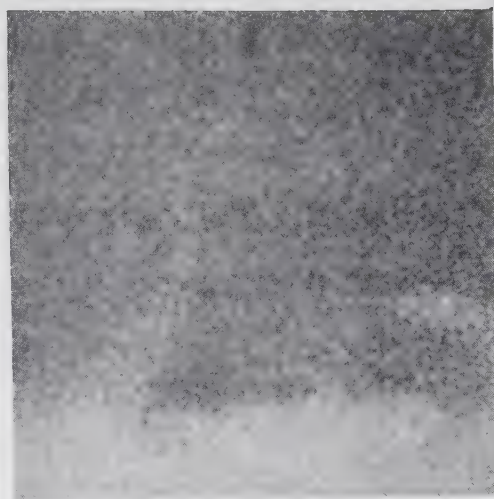
- l'alliage TZM possède de nombreuses inclusions (*figure IV-6 c*),
- l'alliage BZ6 fritté Bocuze possède lui aussi de très nombreuses inclusions (*figure IV-6 d*) auxquelles s'ajoutent les défauts de structure propres aux matériaux frittés.

Précisons que le molybdène Cacermet utilisé dans la présente étude contient une teneur résiduelle en carbone (agent désoxydant) impor-



Mo Climax, E/MoW(1500, 4.10^{-2} , 2, 3)

($\times 470$)



TZM, E/MoW (1500, 4.10^{-2} , 2, 3)

($\times 470$)



BZ6, E/MoW (1500, 4.10^{-2} , 2, 3)

($\times 470$)

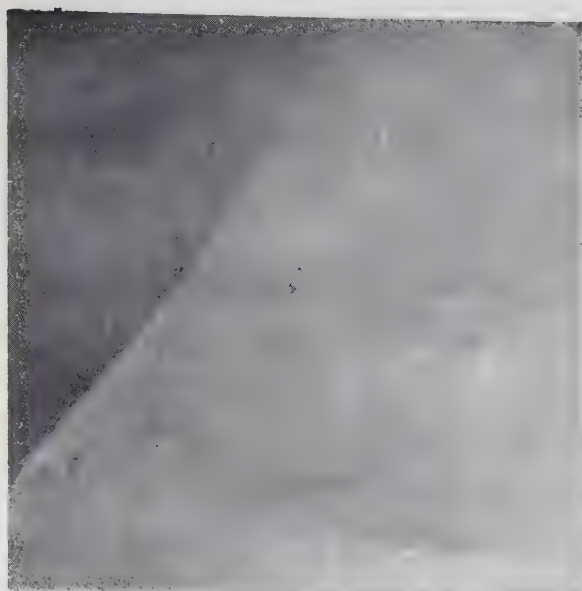


Mo fritté, E/MoW(1500, 2.10^{-2} , 2, 3)

avec vidanges

($\times 580$)

Fig. IV-5 : *Pénétration accrue du molybdène dans les joints de grains observée dans des échantillons substrat/MoW recuits 400 heures à 1670°C*



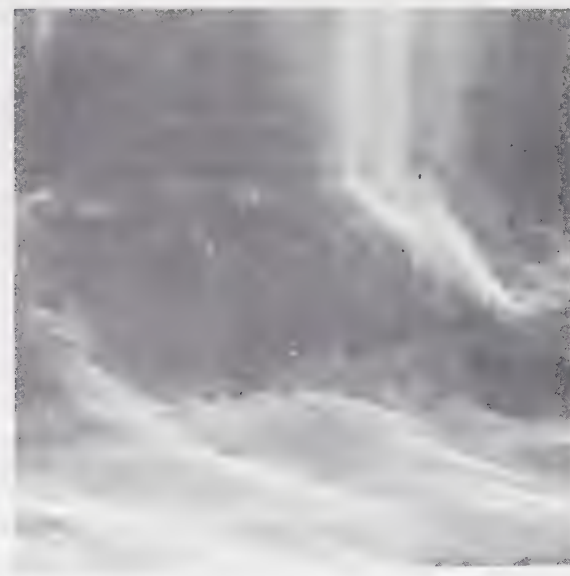
(a) Mo Climax ($\times 1230$)



(b) Mo Cacermet ($\times 640$)



(c) TZM ($\times 1650$)



(d) BZ6 ($\times 1650$)

Fig. IV-6 : *Inclusions présentes dans les divers substrats observées sur des ruptures intergranulaires*

tante, variable suivant les lots. De nombreuses études, TAKAAI (39), KRUMPHOLD (40), TSUYA (41), RYAN (42), RENGSTROFF (43), REID (44), TOUBOUL (45) ont montré que le carbone résiduel précipitait sous forme d'inclusions Mo_2C de dimensions et de formes variables et caractéristiques.

Le traitement de recristallisation standard (24 h à 2100°C) auquel sont soumises les pastilles de molybdène ne permet pas de faire diminuer la teneur en carbone au sein de l'échantillon. Par suite, nous observons sur certains échantillons bruts de dépôt, des inclusions, principalement distribuées aux joints de grains ou vers la surface du substrat. Leur présence est associée à une élévation de la teneur en carbone mesurée à la microsonde de Castaing, ce sont donc probablement des carbures Mo_2C .

REID (44) et TOUBOUL (45) ont montré que les surfaces internes (joints) et externes (surface libre) constituaient des sites préférentiels pour la germination des carbures.

D'une façon plus générale, quel que soit le type de substrat, lorsque l'on observe des inclusions, elles sont en quantité plus importante dans les joints de grains que dans la masse des matériaux où elles sont également présentes.

Nous rappelons d'autre part que les surfaces des substrats sont, au moment du dépôt, parfaitement propres et qu'aucun débris provenant du polissage ne subsiste. Ceux-ci sont en effet éliminés au moment du balayage sous hydrogène effectué à haute température avant l'opération de dépôt. Quel que soit le mode de préparation initial du substrat (polissage mécanique ou attaque électrolytique), on obtient alors une surface restaurée parfaitement propre. Aucune différence n'a donc été constatée entre les échantillons suivant leur mode de préparation.

Sur les échantillons recuits, nous avons observé la porosité due à la diffusion. Nous distinguerons :

- la porosité dite "*Kirkendall*" associée à la diffusion en volume et donc présente au sein des grains. Elle est observable sur les ruptures

intragranulaires obtenues dans notre cas par clivage,

- la porosité dite "*intergranulaire*" associée à la diffusion aux joints de grains et observable sur les ruptures intergranulaires.

Comparons ces deux types de porosité dans les couples substrat/MoW (et substrat/W) pour les divers substrats utilisés. La liste de tels couples à notre disposition est donnée dans le tableau IV-1. D'une façon générale, on constate une corrélation très nette entre la quantité de pores observables et les sites de germination présents, et ceci pour les deux types de porosités. On observe donc que la porosité est :

- pratiquement inexistante pour un substrat de molybdène Climax (*figure IV-7*). Quelques rares inclusions étant cependant présentes dans ce type de substrat, on observe quelques rares pores dispersés dans les joints de grains. Aucune rupture intragranulaire n'ayant été obtenue par fracture sur ce type d'échantillon, nous n'avons pas pu observer le sein des grains au microscope à balayage, mais uniquement sur une coupe métallographique,

- importante pour les substrats :

- . BZ6 comme le montrent les photographies de ruptures par clivage permettant l'observation de pores Kirkendall (*figure IV-8 a*) et intergranulaire permettant l'observation de pores dus à la diffusion aux joints de grains (*figure IV-8 b*). La coupe métallographique présentée sur la *figure IV-9* et prise dans les mêmes conditions que celle de la *figure IV-7 a* (relative à un couple Mo Climax/MoW) permet par ailleurs de bien mettre en évidence la différence de porosité Kirkendall rencontrée dans les couples BZ6/MoW et Mo Climax/MoW.

Sur la *figure IV-10* montrant des pores intergranulaires se développant dans un substrat de type BZ6, on remarquera la présence d'inclusions sur les faces des pores,

- . TZM comme le montrent les coupes métallographiques de la *figure IV-11 a* et la rupture intergranulaire présentée sur la *figure IV-11 b*,

Tableau IV-1

Liste des couples substrat / MoW et substrat / W disponibles

Nature des couples	Temps de recuit à 1670°C	Nombre de couples disponibles
Mo Climax / MoW	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \\ 400 \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} 3 \\ 3 \end{array}$
BZ6 / MoW	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \\ 384 \\ 400 \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} 5 \\ 2 \\ 3 \end{array}$
TZM / MoW	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \\ 370 \\ 387 \\ 400 \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} 4 \\ 1 \\ 3 \\ 3 \end{array}$
Mo fritté / MoW	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \\ 400 \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} 3 \\ 3 \end{array}$
Mo Cac. / MoW	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \\ 400 \\ 800 \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} 2 \\ 3 \\ 1 \end{array}$
Mo Cac. / W	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \\ 400 \\ 410 \\ 1267 \\ 1388 \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} 2 \\ 2 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{array}$
BZ6 / W	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \\ 370 \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array}$
TZM / W	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \\ 370 \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array}$



(a) Absence de porosités Kirkendall et intergranulaire sur la coupe métallographique d'un couple Mo Climax, E/MoW ($1500, 5.10^{-2}, 2, 3$)

($\times 800$)



(b) Porosité intergranulaire quasi-inexistante sur la rupture intergranulaire d'un couple Mo Climax, E/MoW ($1500, 4.10^{-2}, 2, 3$) ($\times 1280$)

Fig. IV-7 : Porosités Kirkendall et intergranulaire quasi-inexistantes aux interfaces Mo Climax/MoW après 400 heures de recuit à 1670°C



(a) Porosité Kirkendall observée sur une rupture par clivage ($\times 800$)



(b) Porosité intergranulaire observée sur une rupture intergranulaire
($\times 800$)

Fig. IV-8 : Porosités Kirkendall et intergranulaire observables dans un couple
BZ6, E/MoW ($1500, 2 \cdot 10^{-2}, 2, 3$) recuit 400 heures à 1670°C

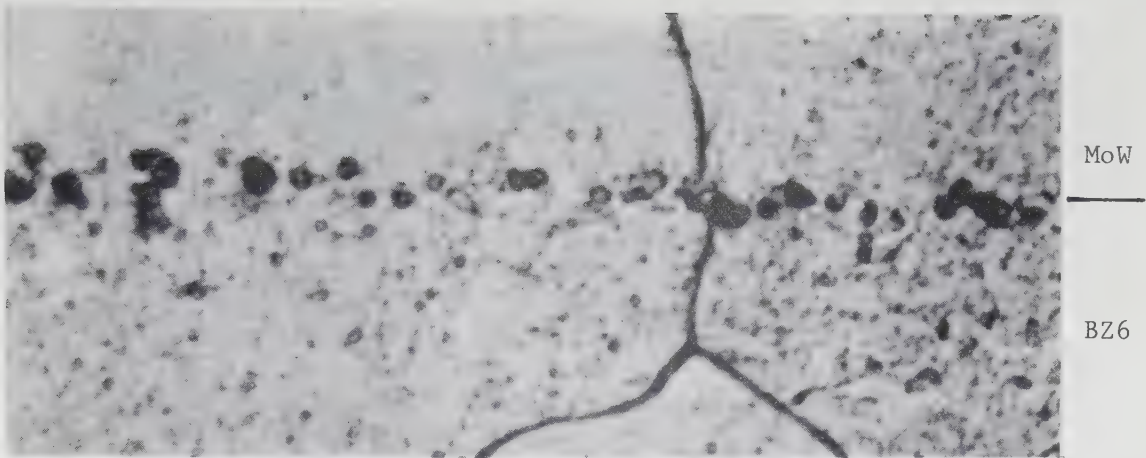


Fig. IV-9 : Porosité Kirkendall observable dans un couple
 BZ6, ?/MoW ($1450, 7,5 \cdot 10^{-2}, 2, 3$) recuit 384 heures à
 1670°C
 ($\times 1200$)

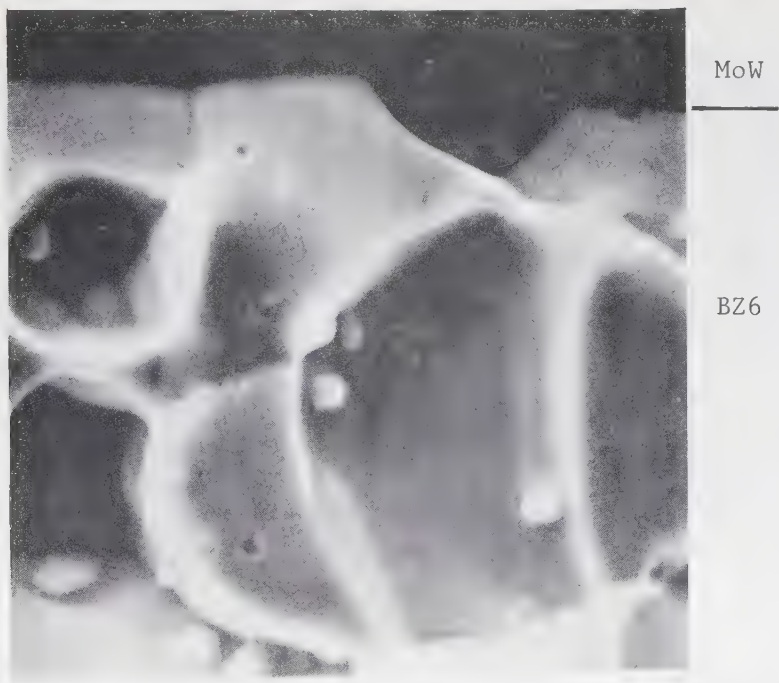
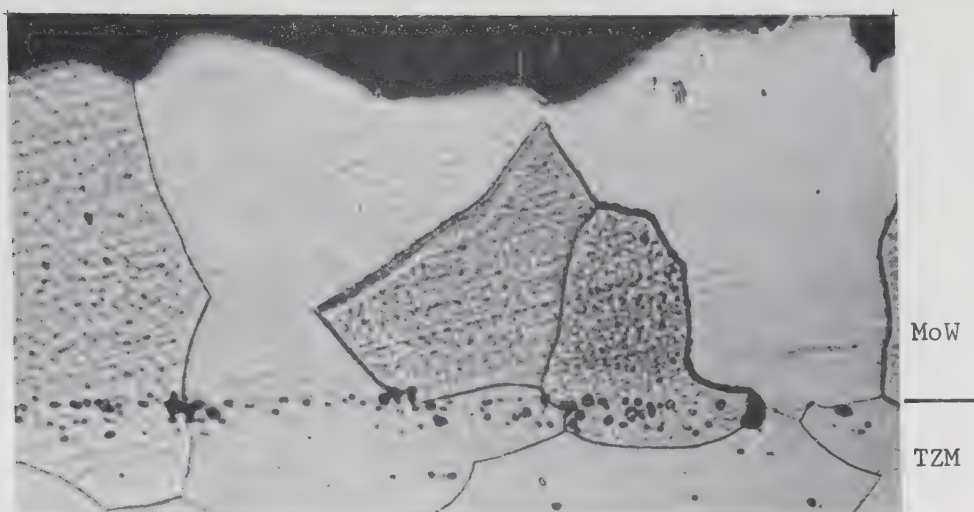
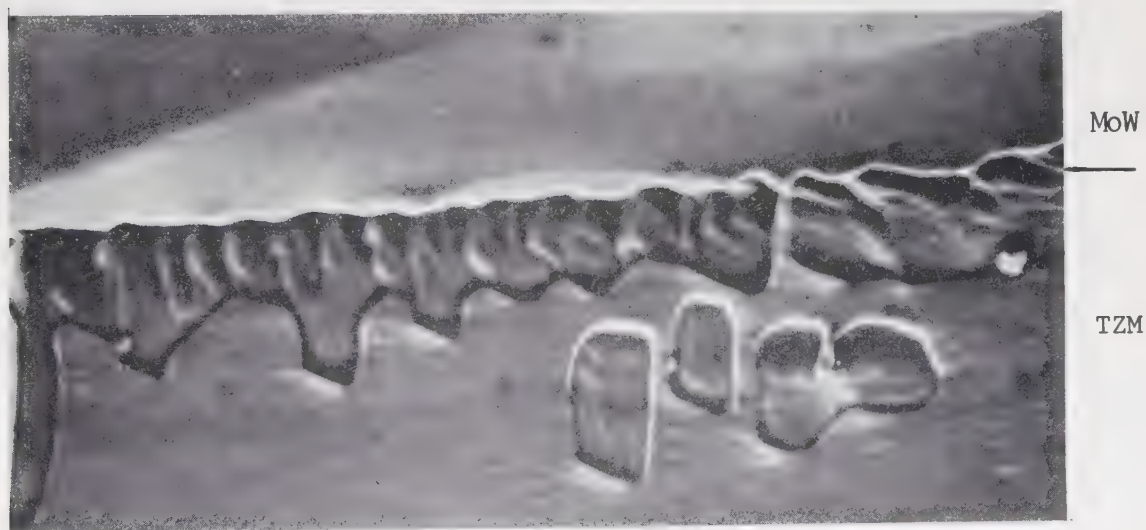


Fig. IV-10 : Inclusions visibles dans les pores intergranulaires présents
 dans un couple BZ6, E/MoW ($1500, 5 \cdot 10^{-2}, 2, 3$) recuit 400 heures à 1670°C
 ($\times 4800$)



(a) Porosités Kirkendall et intergranulaire observées sur une coupe métallographique ($\times 400$)



(b) Porosité intergranulaire observée sur une rupture intergranulaire ($\times 1000$)

Fig. IV-11 : Porosités Kirkendall et intergranulaire dans des couples TZM, E/MoW ($1500, 4 \text{ à } 5 \cdot 10^{-2}, 2, 3$) recuits 400 h à 1670°C

. Mo fritté ainsi qu'on le constate sur les ruptures par clivage (*figure IV-12 a*) et intergranulaire (*figure IV-12 b*),

- variable lorsque le substrat est du molybdène Cacermet, celui-ci contenant des quantités aléatoires d'inclusions. On observe une porosité très faible lorsque le substrat est propre (*figure IV-13 a*) alors que celle-ci se développe lorsque l'on observe des inclusions dans le substrat (*figure IV-13 b*). On remarquera sur la *figure IV-13 b* que les pores (marqués d'une flèche) sont associés à la présence d'inclusions (sous forme d'aiguilles). Il faut cependant remarquer qu'aucun échantillon de type Mo Cac. avec inclusions / MoW n'étant disponible, cette figure représente un échantillon de type Mo Cac./W dans lequel le gradient de concentration plus élevé ne peut que favoriser l'apparition de pores.

IV-4. CONCLUSIONS

L'étude de revêtements de types W et MoW/W réalisés en épitaxie sur divers substrats nous a permis de mettre en évidence et de séparer :

- la porosité Kirkendall au sein des grains due à la diffusion en volume,

- la porosité intergranulaire due à la diffusion du molybdène dans les joints du tungstène ; cette porosité est localisée dans les joints de grains du molybdène car, du fait du dépôt en épitaxie, les joints de grains de la couche prolongent ceux du substrat.

Nous avons mis en évidence deux paramètres ayant une influence prépondérante sur la formation de la porosité due à la diffusion :

- la présence de sites de germination dans les substrats, ceux-ci étant nécessaires à la germination des pores tant intra que intergranulaires,

- l'accélération de la pénétration du molybdène dans le dépôt par

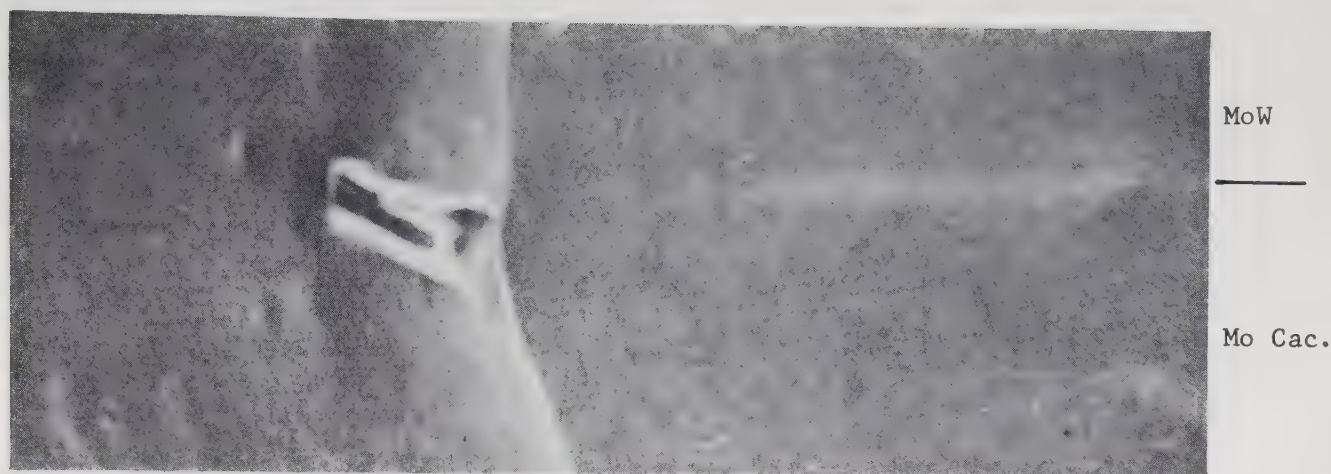


(a) Porosité Kirkendall observée sur une rupture par clivage ($\times 1300$)



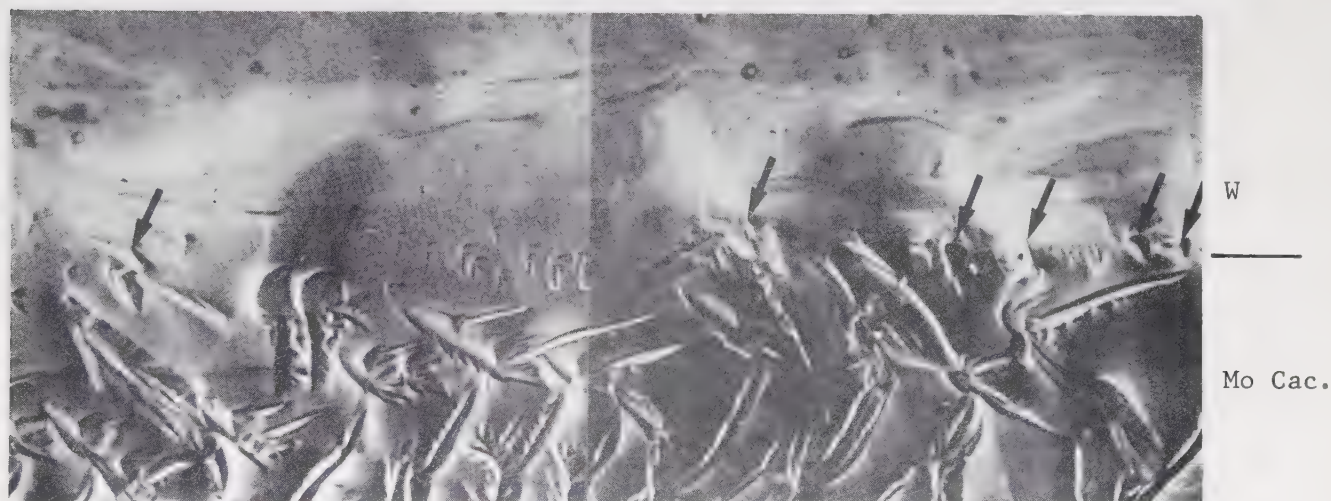
(b) Porosité intergranulaire observée sur une rupture intergranulaire ($\times 720$)

Fig. IV-12 : Porosités Kirkendall et intergranulaire observables dans un couple Mo fritté, E/MoW ($1500, 2 \cdot 10^{-2}, 2, 3$) recuit 400 h à 1670°C



(a) Faible porosité intergranulaire observée sur une rupture intergranulaire d'un couple Mo Cac., ?/MoW (1400) recuit 400 h à 1670°C dont le substrat contient peu d'inclusions

(× 750)



(b) Rupture intergranulaire : pores intergranulaires (marqués d'une flèche) se développant sur les inclusions en aiguilles présentes dans le substrat de l'échantillon Mo Cac., E/W (1700) recuit 400 h à 1670°C

(× 600)

Fig. IV-13 : Porosité intergranulaire dans des couples Mo Cac./MoW et Mo Cac./W

L'intermédiaire des joints de grains entraînant la formation de pores intergranulaires de taille beaucoup plus importante que les pores Kirkendall.

En ce qui concerne la taille importante des pores due à la diffusion intergranulaire, il faut remarquer que ceux-ci sont limités aux rares joints de grains et qu'ils ne peuvent pas entraîner une séparation du dépôt. Seuls les pores Kirkendall, formant un plan de cavités peuvent entraîner une rupture mécanique dans les émetteurs. Toutefois leur taille très faible observée dans les couples substrat / MoW après 400 heures de recuit montre que la rupture d'un tel couple ne pourra intervenir qu'après un temps de fonctionnement très long compatible avec les 20 000 heures souhaitées.

Cependant, les dépôts d'alliage MoW réalisés contiennent une grande quantité de bulles due à l'élaboration et ceci principalement lorsque les dépôts dépassent une certaine épaisseur (de l'ordre de 50 μ). De ce fait, il n'a pas été possible d'observer la porosité due à la diffusion aux interfaces MoW/W, celle-ci étant un phénomène secondaire devant la porosité constitutionnelle des dépôts.

Par contre, l'étude des interfaces substrat / MoW et substrat / W nous a permis de montrer que les porosités Kirkendall et intergranulaire étaient d'autant plus importantes que les substrats contenaient de sites de germination. Ceux-ci sont des inclusions (cas des substrats BZ6, TZM, Mo Cacermet dans certains cas) et des défauts de structure (cas des substrats Mo fritté et BZ6 fritté). C'est le Mo Climax qui présente le moins de sites de germination ; les quelques rares inclusions qu'il contient conduisent à la formation d'une porosité très limitée.

Nous retiendrons donc que les dépôts épitaxiaux réalisés à haute température et basse pression présentent l'avantage de minimiser le nombre de joints de grains dans le revêtement et par suite le transport du molybdène. Compte-tenu de la grande quantité de bulles de gaz renfermée par les dépôts d'alliage MoW, la configuration qui est actuel-

lement la meilleure, pour les conditions de dépôt considérées, est un revêtement de tungstène sur du molybdène Climax à gros grains.

Toutefois, il est nécessaire de poursuivre l'amélioration des dépôts d'alliage qui, interposés entre substrat et tungstène, doivent permettre de minimiser la porosité Kirkendall.

CHAPITRE V

REVÊTEMENTS DE TUNGSTÈNE RÉALISÉS À BASSE TEMPÉRATURE ET FORTE PRESSION

-oOo-

Nous avons testé des dépôts de tungstène réalisés par la THOMSON-C.S.F. Dans les conditions de dépôt utilisées :

- une température relativement basse (600 à 1000°C),
- une pression élevée (égale ou supérieure à 10 torrs),

la sursaturation dans le réacteur est élevée. La croissance du dépôt se fait alors à partir de nombreux germes comme nous l'avons décrit dans le chapitre II.

Nous nous proposons de définir les conditions opératoires optimales permettant, pour de tels dépôts, de minimiser la porosité associée à la diffusion.

La liste des échantillons étudiés est donnée en annexe dans le tableau A.4.

Nous présenterons successivement dans ce chapitre :

- l'évolution, au cours de maintiens isothermes à 1660°C, de la structure des dépôts réalisés sur substrats polis mécaniquement,

- l'influence possible de la nature du substrat,
- la diffusion du molybdène dans les joints de grains du tungstène,
- l'évolution, au cours de maintiens isothermes à 1660°C, de la structure des dépôts réalisés sur substrats polis électrolytiquement.

V-1. EVOLUTION, AU COURS DE MAINTIENS ISOTHERMES A 1600°C, DE LA STRUCTURE DES DEPOTS REALISES SUR SUBSTRATS POLIS MECANIQUEMENT

Si l'on soumet un dépôt de tungstène réalisé à environ 600°C à un maintien isotherme à 1660°C, la structure peut évoluer du fait de l'écart important existant entre les températures de dépôt et de recuit.

V-1.1. Evolution d'un dépôt isolé de son substrat

L'étude bibliographique de l'influence des paramètres de dépôt sur l'évolution de la structure du tungstène nous a montré que seuls les résultats relatifs au comportement d'un échantillon de tungstène pur, isolé de son substrat, étaient disponibles. Il est nécessaire de considérer deux zones distinctes à l'intérieur du dépôt :

- la zone à petits grains adjacente au substrat,
- la zone externe à grains colonnaires.

En ce qui concerne la zone externe à grains colonnaires, elle est, comme l'exposent CREAGH (46) et WEINBERG (47), dépourvue de contraintes et les grains qui la constituent ne présentent entre eux que des désorientations limitées (puisque'ils ont une direction de croissance commune). Les forces motrices nécessaires à l'évolution de la structure sont donc réduites, mais permettent cependant un grossissement des grains. Celui-ci est rapidement stoppé dès que des bulles de taille suffisante apparaissent dans les joints de grains et bloquent ceux-ci [FARRELL (48), McCOY (49)]. La force motrice n'est en effet pas suffisante pour supprimer de tels ancrages. Les corrélations mises en évidence par SCHAFFHAUSER (50),

FARRELL (51) et FESTA (52) entre la quantité de bulles observées et la teneur en fluor du dépôt montrent que ces bulles sont constituées par des composés fluorés.

La zone externe à grains colonnaires est donc caractérisée par un grossissement des grains généralement faible lié à la teneur en fluor du dépôt.

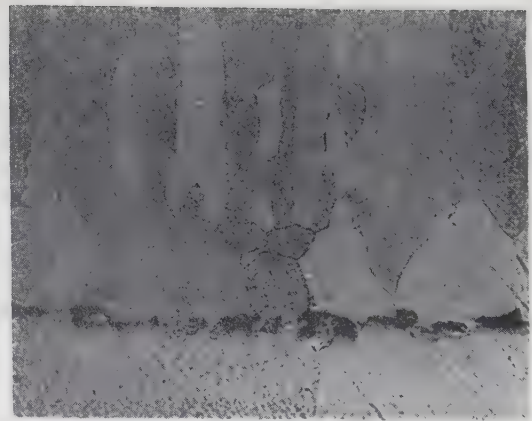
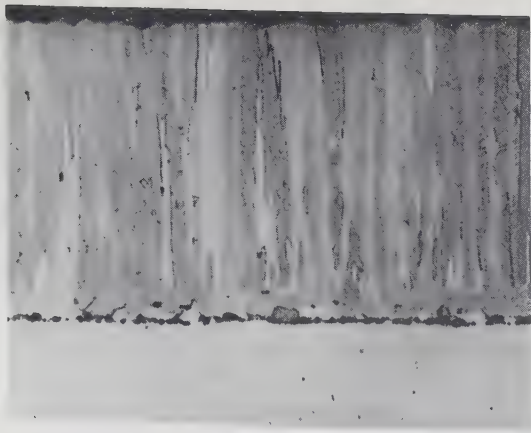
Les études effectuées par CHIN (53) montrent que la teneur en fluor des dépôts dépend des paramètres du procédé. C'est, d'après CHIN, une fonction inverse de la température de dépôt et du rapport $\frac{H_2}{WF_6}$.

La zone adjacente au substrat est, quant à elle, constituée de petits grains présentant de fortes désorientations entre eux. Une force motrice importante entraîne alors un fort grossissement des grains. Le front de croissance progresse vers l'extérieur de l'échantillon à une vitesse plus ou moins élevée, fonction des paramètres de dépôt, ceux-ci jouant sur la teneur en fluor du dépôt et sur la désorientation relative des grains. Le grossissement du grain est stoppé, comme dans le cas précédent, lorsque les bulles de composés fluorés présentes dans les joints de grains bloquent ceux-ci.

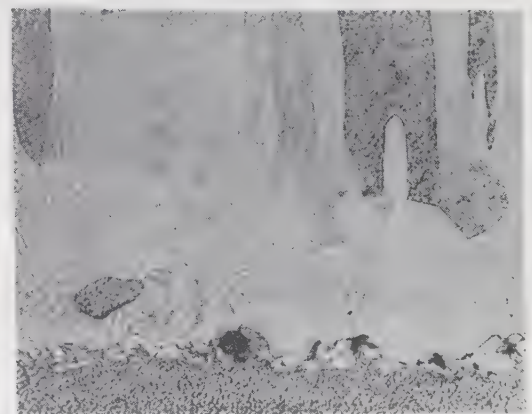
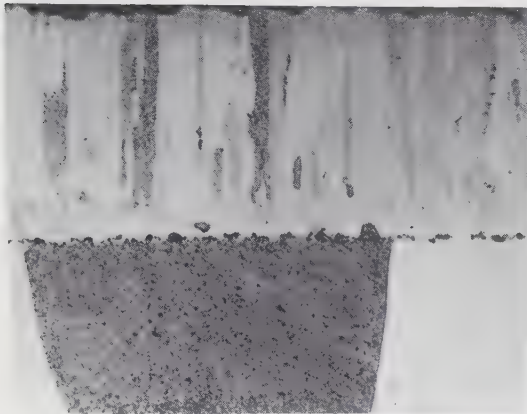
A la suite de ces observations, il semble donc possible, en faisant varier les paramètres de dépôt, et par suite la teneur en fluor, de modifier l'évolution de la structure des revêtements. Toutefois, dans les émetteurs des convertisseurs thermoioniques, le substrat est présent et par suite les phénomènes d'évolution de structure pourront, dans certains cas, être plus complexes. Dans le paragraphe suivant, nous présenterons les différentes structures que nous avons observées après recuit, en fonction des paramètres de dépôt, dans des revêtements réalisés sur du molybdène Cacermet poli mécaniquement. Nous exposerons dans les paragraphes suivants quels sont les autres facteurs pouvant intervenir dans l'évolution de la structure.

V-1.2. Influence des paramètres de dépôt sur l'évolution de la structure des revêtements obtenus sur du molybdène Cacermet poli mécaniquement

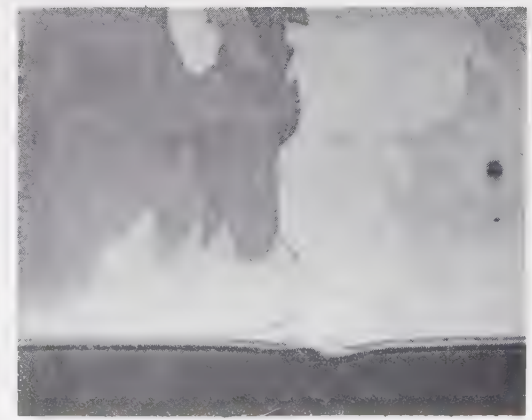
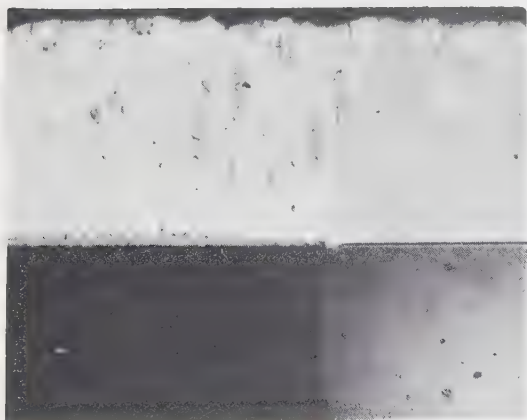
Sur la *figure V-1*, nous avons reporté les micrographies relatives



Mo Cac., M/W (600, 100, 6)



Mo Cac., M/W (600, 20, 3)



Mo Cac., M/W (650, 10, 3)

Fig. V-1 : Structures, après recuit, des dépôts réalisés sur du molybdène
Cacermet poli mécaniquement

(× 56)

(× 340)

aux trois types de dépôts décrits à l'état brut dans le paragraphe II-4.1. soumis à des recuits comparables.

Mo Cac., M / W (600, 100, 6)	400 heures à 1662°C
Mo Cac., M / W (600, 20, 3)	400 heures à 1662°C
Mo Cac., M / W (650, 10, 3)	403 heures à 1670°C.

Les deux premiers échantillons conservent dans la zone externe une structure à grains colonnaires. Le grossissement des grains est très réduit.

L'échantillon Mo Cac., M / W (650, 10, 3) présente par contre, dans cette zone, un grossissement du grain beaucoup plus important entraînant en grande partie la disparition de la structure colonnaire. Il est probable que le comportement différent de cet échantillon soit dû à une plus faible teneur en fluor dans le dépôt. Il faut noter qu'une telle évolution provoque l'apparition de gros grains en surface du revêtement entraînant une forte hétérogénéité du travail de sortie.

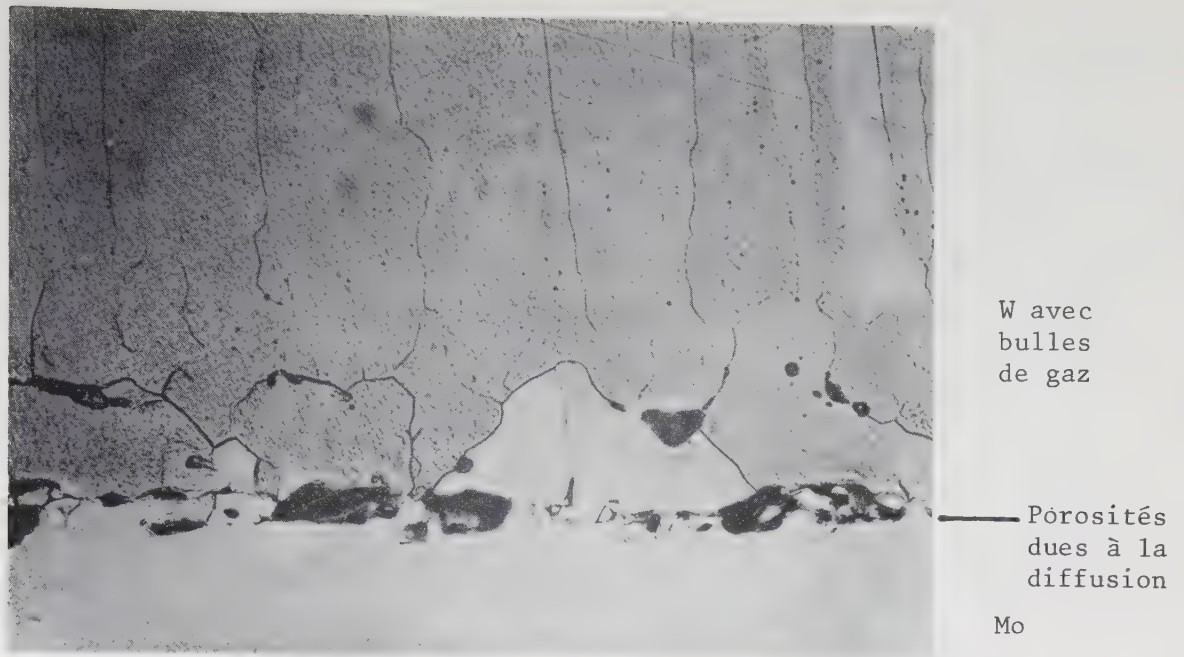
En ce qui concerne la zone adjacente au substrat :

- pour les dépôts (600, 100, 6) et (600, 20, 3), on observe un grossissement des grains conduisant à une structure à grains équiaxes de taille moyenne,
- pour le dépôt (650, 10, 3), les grains en relation d'épithaxie avec le substrat observés sur le témoin brut donnent, après recuit, des grains allongés parallèlement à l'interface, entraînant un nombre très réduit de joints de grains débouchant sur le molybdène.

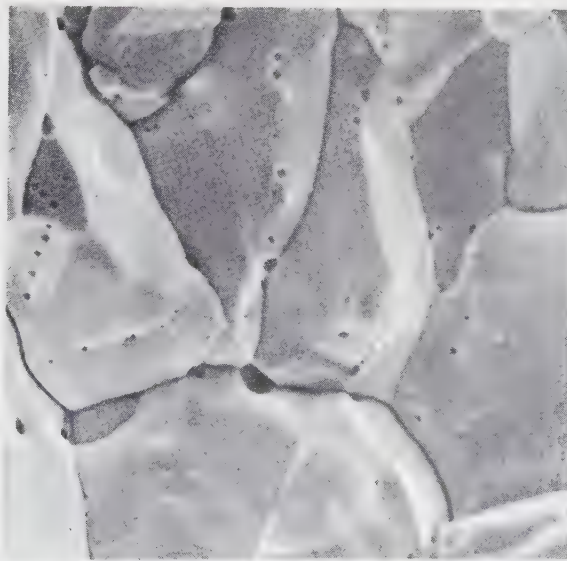
Dans tous les cas, l'observation de bulles dans les joints de grains, et ceci principalement à la limite de la zone adjacente au substrat (*figure V-2*), confirme que la teneur en impuretés gazeuses du dépôt joue un rôle prépondérant sur l'évolution de la structure.

V-1.3. Influence possible de la nature du substrat

Considérons deux types de substrats :



(a) Mo Cac., M/W (600, 100, 6) recuit 400 h à 1662°C
(× 425)



(b) Mo Cac., M/W (650, 10, 3) recuit 403 h à 1670°C
(× 1350)

Fig. V-2 : *Observation de bulles dans les dépôts de tungstène après recuit*

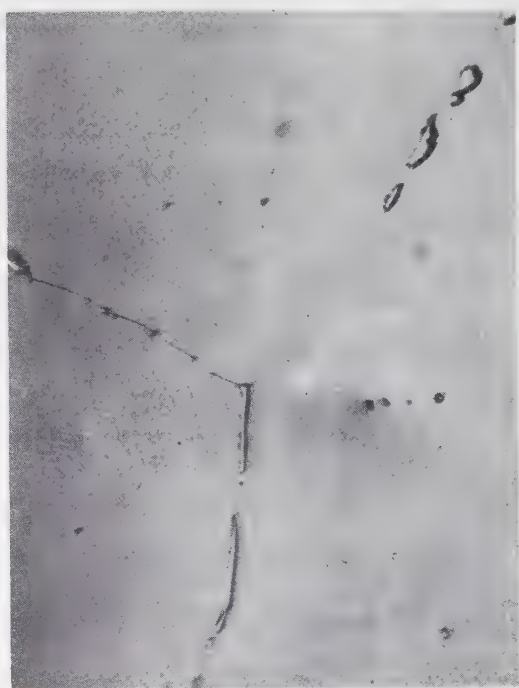
- du molybdène Cacermet recristallisé à 2100°C (Mo Cac.),
- du molybdène Cacermet refondu au four à bombardement électronique sous vide et recuit également à 2100°C (Mo BE),

ayant subi initialement un mode de préparation uniforme par polissage mécanique et sur lesquels sont réalisés des dépôts de tungstène à 600°C, 20 Torrs, $R = 3$.

Les substrats se différencient, après l'opération de dépôt, par leur répartition en carbures. Le molybdène Cacermet possède en effet de nombreux carbures finement dispersés dans les joints de grains et dans le volume du métal. Dans le molybdène refondu au four à bombardement électronique, par contre, les carbures sont moins nombreux, mais de tailles plus importantes et sont principalement localisés dans les joints de grains (*figure V-3*).



Mo Cac.



Mo BE

Fig. V-3 : Différence dans la répartition des carbures entre Mo Cac. et Mo BE après l'opération de dépôt ($\times 70$)

En ce qui concerne les dépôts, leurs structures ne présentent pas de différence significative à l'état brut (*figure V-4*). Dans les deux cas, on observe une structure colonnaire à grains fins et au voisinage du substrat une zone à très petits grains correspondant à la zone de germination du dépôt.

Après recuit, on note une évolution différente entre les deux échantillons (*figure V-5*). Au voisinage du substrat, on observe cependant toujours un grossissement des grains.

Sur la *figure V-6 a*, on voit que, sur un substrat de molybdène Cacermet, il se produit, près de l'interface initiale, un grossissement des grains donnant des grains équiaxes nombreux entraînant une forte porosité associée à une forte diffusion intergranulaire. Vers l'extérieur du dépôt, la taille des grains a évolué, la structure restant colonnaire.

Sur la *figure V-6 b*, on remarque que, sur un substrat de Mo BE, il se produit un grossissement des grains très important conduisant à des grains équiaxes de grandes dimensions, entraînant une forte porosité (*figure V-7*) liée à des avancées de molybdène pénétrant très loin dans le dépôt. Vers l'extérieur, la taille des grains a très fortement évolué. La totalité du dépôt passe d'une structure colonnaire à une structure équiaxe.

Le grossissement des grains beaucoup plus important constaté dans l'échantillon Mo BE, M/W (600, 20, 3) peut être dû :

- à un manque de reproductibilité des conditions de dépôt (les deux échantillons ont été réalisés séparément) entraînant une plus faible teneur en fluor dans l'échantillon "Mo BE" et, par suite, un blocage des joints de grains plus faible,
- une influence de la nature du substrat ayant pour origine la différence observée dans la dispersion des carbures, celle-ci se traduisant :

. par une plus grande plasticité du Mo BE favorisant l'élimination des contraintes présentes dans le dépôt, celles-ci pou-

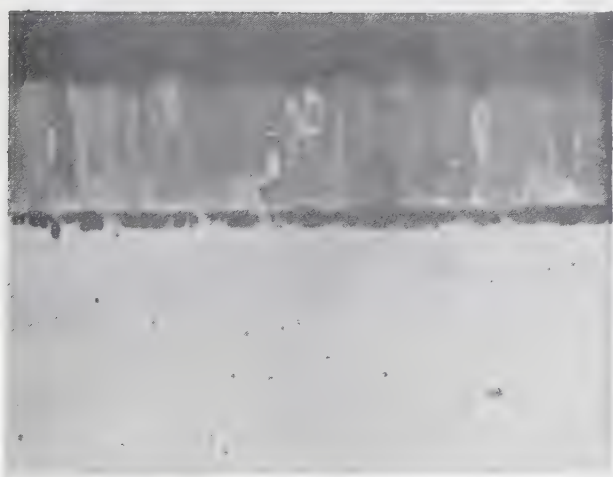


Mo Cac., M/W (600, 20, 3)

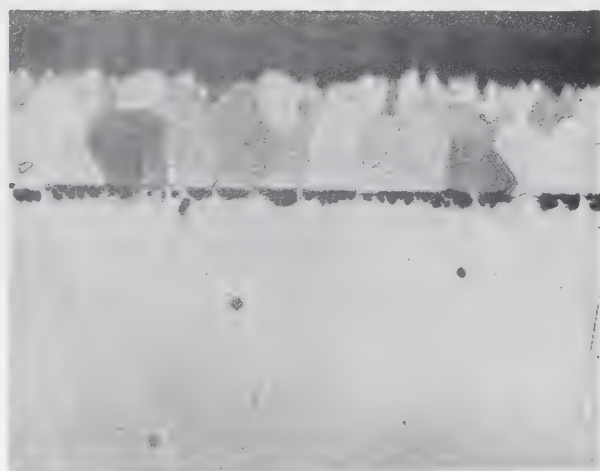


Mo BE, M/W (600, 20, 3)

Fig. V-4 : *Structure des dépôts bruts* (× 470)

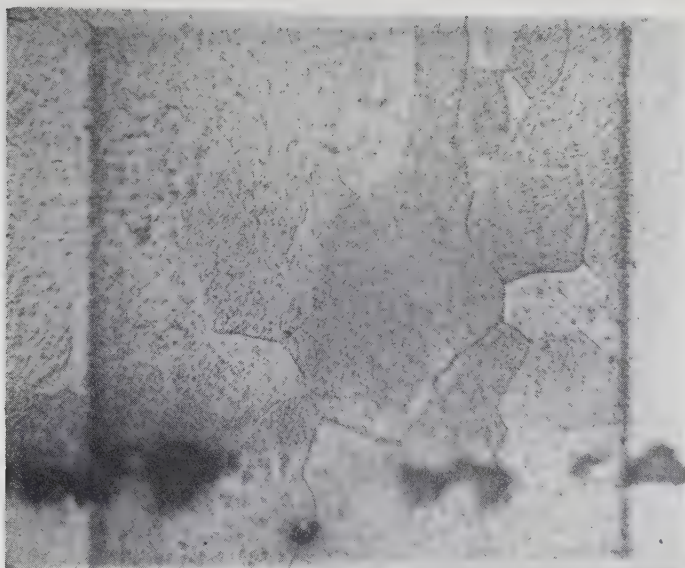


Mo Cac., M/W (600, 20, 3)



Mo BE, M/W (600, 20, 3)

Fig. V-5 : *Structure des dépôts après 5/2 h à 1650°C* (× 70)



Micrographie

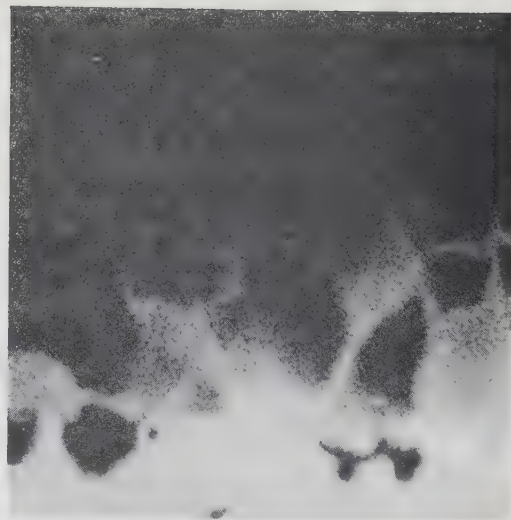
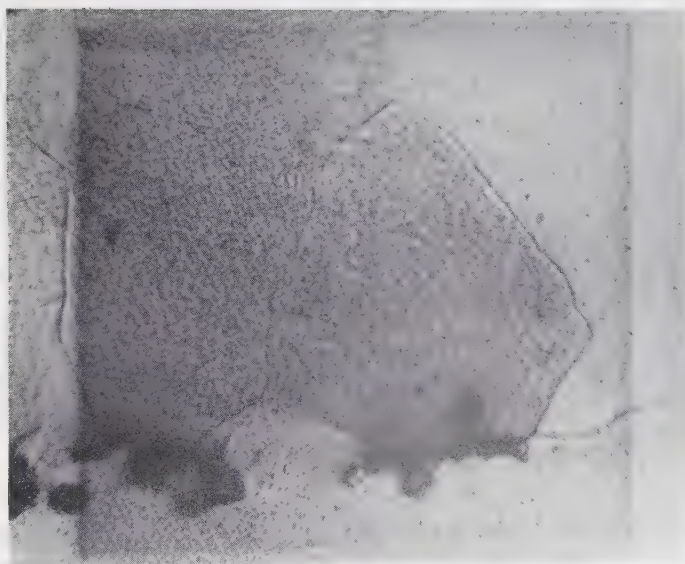


Image X en Mo correspondante

(a) Mo Cac., M/W (600, 20, 3)



Micrographie

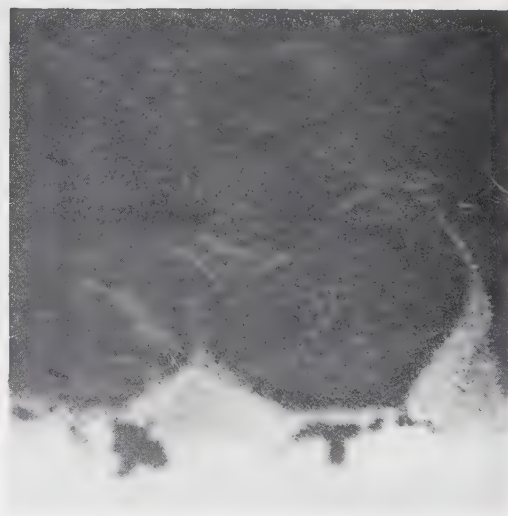


Image X en Mo correspondante

(b) Mo BE, M/W (600, 20, 3)

Fig. V-6 : Structures et diffusion intergranulaire après 576 heures de recuit à 1659°C (×470)

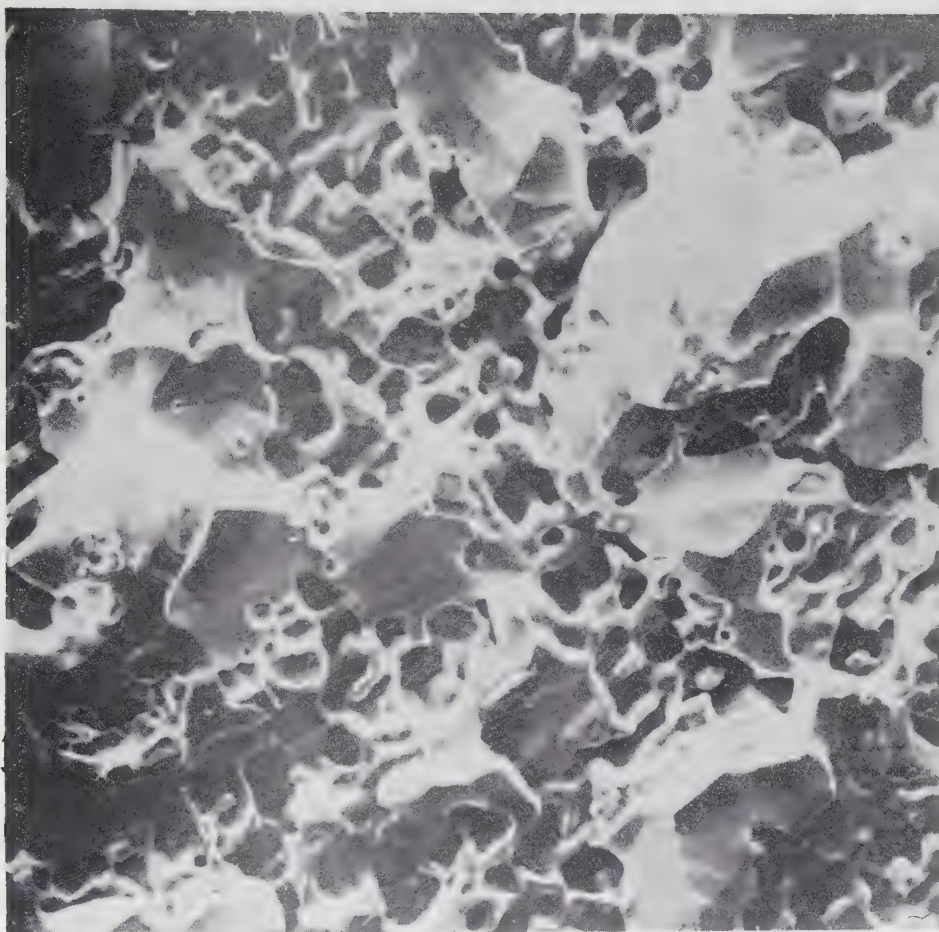


Fig. V-7 : Pores observées au microscope électronique à balayage sur le plan de rupture d'un échantillon Mo BE, M/W (600, 20, 3) recuit 1057 h à 1659°C
(× 340)

vant, ici, perturber le grossissement des grains,

- par un blocage des joints de grains du tungstène beaucoup plus important lorsque le substrat est du Mo Cac. En effet, un tel substrat présente de nombreux carbures favorisant une pénétration plus importante du carbone dans les joints de grains de tungstène et formant de nombreux points d'ancrage pour les joints au niveau de l'interface.

Il est difficile de séparer l'influence de la nature du substrat de celle de la teneur en fluor du dépôt. Toutefois, bien que nous n'ayons réalisé qu'une seule série d'échantillons de type Mo BE, M/W (600, 20, 3), nous en avons réalisé plusieurs du type Mo Cac., M/W (600, 20, 3) et chacune d'elles présentait la même évolution de structure, ce qui nous laisse penser que la reproductibilité des dépôts est bonne. C'est donc probablement la différence de nature des substrats qui est à l'origine d'une telle différence dans l'évolution de la structure.

V-1.4. Diffusion du molybdène dans les joints de grains du tungstène

A partir des examens effectués à la microsonde de Castaing, on peut définir le profil de répartition du molybdène à l'intérieur de la couche de tungstène. Les conditions d'analyse sont malheureusement défavorables à la détermination précise des très faibles teneurs en molybdène (< 500 p.p.m.). Cependant, dans les convertisseurs thermoioniques, il convient de connaître les effets de l'arrivée du molybdène à la surface du tungstène afin de pouvoir définir la valeur de l'épaisseur minimale de tungstène nécessaire.

En effet, lorsqu'un atome de molybdène arrive à la surface du revêtement de tungstène après avoir traversé toute la couche de tungstène par le canal des joints de grains, il est possible que cet atome diffuse à la surface du dépôt. On peut ainsi obtenir un recouvrement partiel ou total de la surface émettrice par des couches d'atomes de molybdène. Dans les conditions de fonctionnement des diodes, une telle couche peut-elle se

former et se stabiliser ? Y-a-t-il réellement recouvrement de la surface ou formation d'un alliage tungstène-molybdène ? Dans ce dernier cas, quelle est l'influence de la teneur en molybdène sur les caractéristiques d'émission des alliages tungstène-molybdène ?

On peut donc difficilement définir une épaisseur minimale de dépôt évitant l'arrivée du molybdène en surface sans connaître les influences précises de l'augmentation de la teneur en molybdène dans les couches superficielles du dépôt.

De plus, dans les dépôts que nous avons étudiés, la structure n'est pas stable et l'on observe un déplacement des joints de grains augmentant encore le transport du molybdène dans la couche de tungstène (*figure V-6 a*). Il s'en suit que les caractéristiques de pénétration du molybdène varient fortement d'un échantillon à un autre et que l'on peut difficilement dégager des résultats caractéristiques d'un type de dépôt donné.

On doit donc considérer que les essais systématiques effectués n'ont qu'une valeur indicative permettant de définir une profondeur moyenne de pénétration, mais pas une épaisseur de dépôt optimale.

Pour définir avec précision l'épaisseur de tungstène optimale permettant d'éviter un recouvrement de la surface externe de la couche de tungstène, il serait nécessaire d'opérer sur des échantillons ne présentant pas d'évolution de structure, et de caractériser l'influence du molybdène sur les propriétés d'émission de la surface de tungstène.

Toutefois, il faut signaler que l'arrivée du molybdène en surface des émetteurs n'a jamais entraîné l'arrêt d'une diode en cours de fonctionnement. Par suite, c'est un problème mineur vis-à-vis du décollement de la couche de tungstène par apparition de pores associés à la diffusion. C'est donc principalement pour son importance vis-à-vis de la formation des pores qu'il est intéressant d'évaluer la pénétration du molybdène dans les joints de grains du tungstène.

- Influence de la désorientation des joints

En fonction de la désorientation du joint, on observe, dans un même échantillon, des profondeurs de pénétration du molybdène différentes.

Il semble que la diffusion intergranulaire du molybdène dans le tungstène est plus rapide dans les joints fortement désorientés (donc facilement mis en évidence par attaque chimique) que dans les joints faiblement désorientés (beaucoup plus difficile à révéler par attaque chimique) ainsi que le montrent les images X de la *figure V-8* réalisées sur des joints s'étant peu déplacés, donc comparables.

- Influence du temps de recuit

Des recuits effectués à 1660°C pendant des durées croissantes (11 h, 100 h, 400 h, 576 h, 1057 h) ont permis de suivre l'évolution de la pénétration du molybdène dans les joints de grains du tungstène (*figure V-9*).

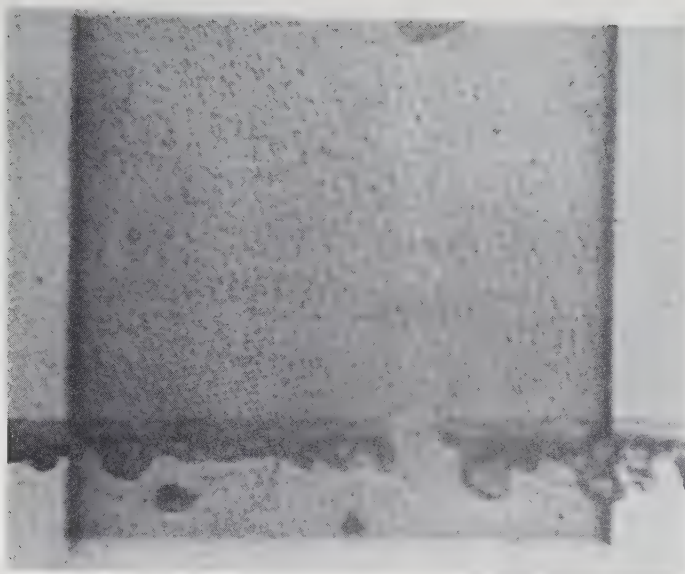
Bien que la pénétration du molybdène varie d'un grain à un autre dans un même échantillon, nous pouvons donner une valeur estimative de la profondeur de pénétration moyenne détectable à la microsonde. Nous trouvons, pour un recuit à 1659°C, que le molybdène a pénétré d'environ :

- 15 μ après 11 heures,
- 35 μ après 100 heures,
- 85 μ après 576 heures,
- 130 μ après 1057 heures,

par rapport à l'interface de dépôt initiale.

A partir de ces valeurs, il est difficile de définir une loi de pénétration. On peut toutefois remarquer que ces valeurs ne suivent pas une loi en $t^{1/4}$ comme le prévoit la solution de FISHER (15) :

$$y = - \left(\delta \frac{D'}{D} \right)^{1/2} \left(\frac{\pi D t}{4} \right)^{1/4} \ln \frac{C}{C_0}$$



Micrographie

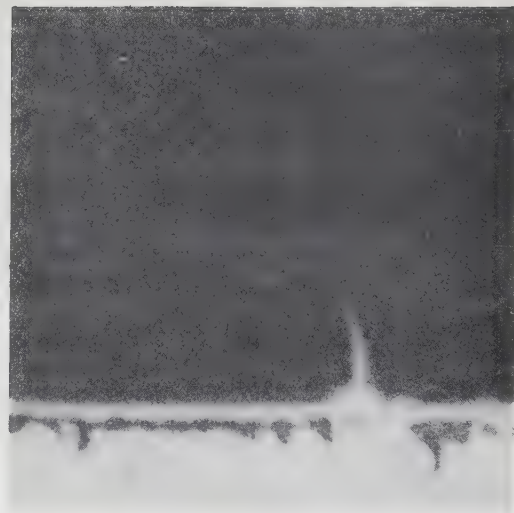


Image X en Mo correspondante

Joint de faible désorientation



Micrographie

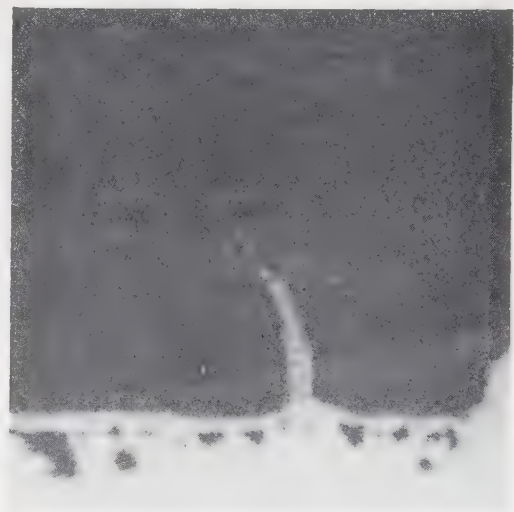
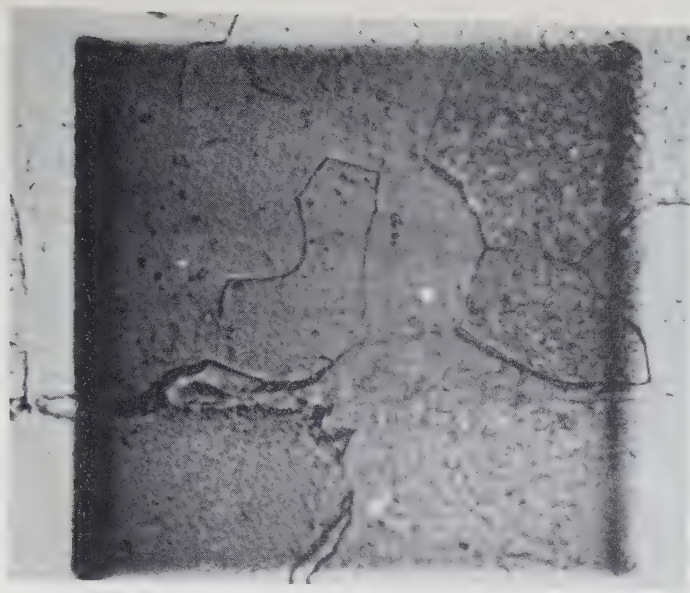


Image X en Mo correspondante

Joint de forte désorientation

Fig. V-8 : Influence de la désorientation des joints de grains sur la diffusion intergranulaire du molybdène dans le tungstène; Mo BE, M/W (600, 20, 3) recuit 576 heures à 1659°C (× 470)



Micrographie

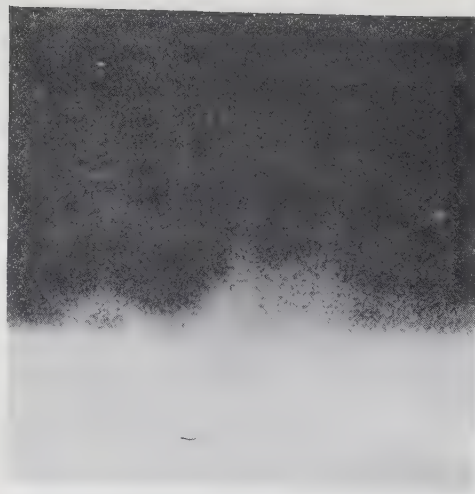
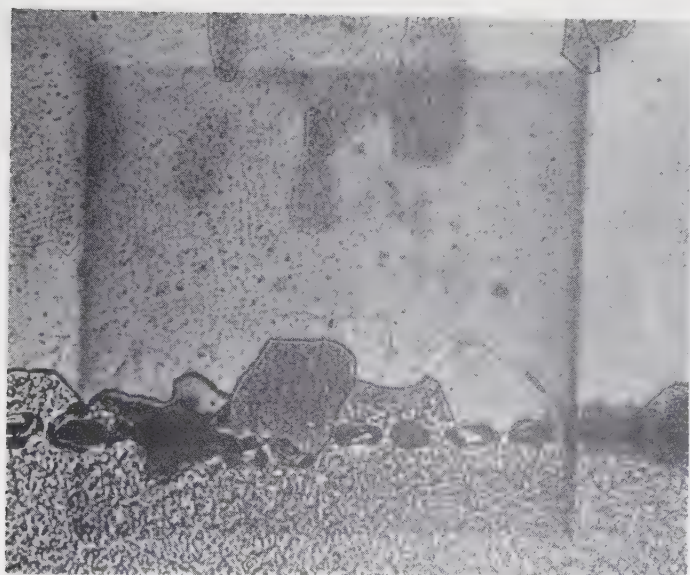


Image X en Mo correspondante

11 h 05' à 1659°C (× 1750)



Micrographie

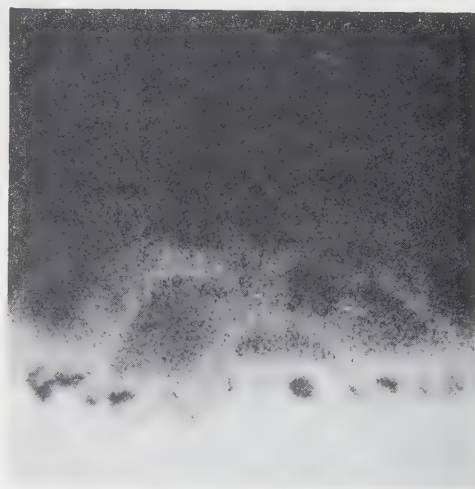
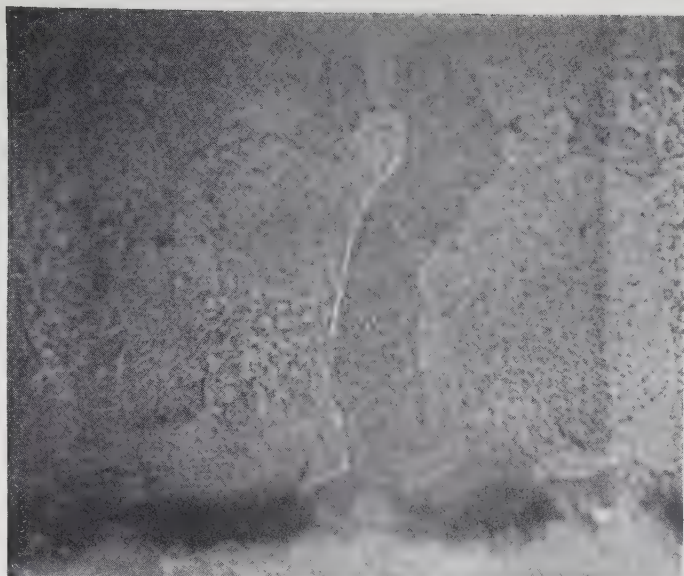


Image X en Mo correspondante

400 h à 1662°C (× 470)

Fig. V-9 a : Evolution de la pénétration du molybdène dans les joints de grains du tungstène au cours du temps

Mo Cac., M/W (600, 20, 3)



Micrographie

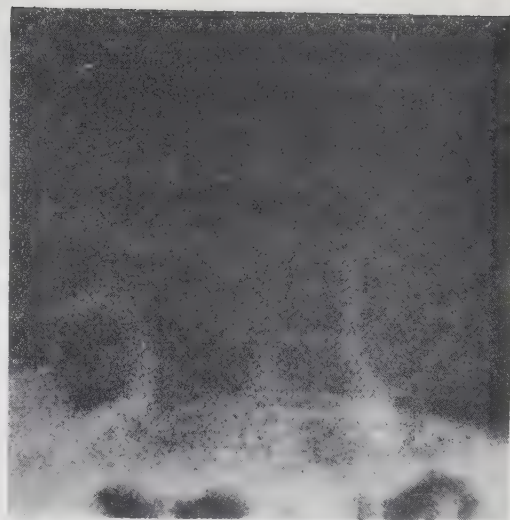


Image X en Mo correspondante

576 h à 1659°C (× 470)



Micrographie

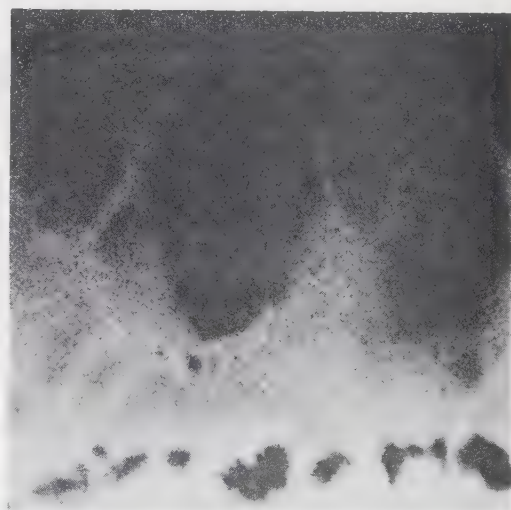


Image X en Mo correspondante

1057 h à 1659°C (× 470)

Fig. V-9 b : *Evolution de la pénétration du molybdène dans les joints de grains du tungstène au cours du temps*

Mo Cac., M/W (600, 20, 3)

si l'on considère que la valeur C de la concentration détectable à la microsonde est constante. L'écart constaté provient très certainement de l'influence du mouvement des joints de grains.

- Influence du déplacement des joints de grains

Nous observons que le déplacement des joints de grains au cours du recuit provoque une augmentation du transport total de molybdène (*figure V-9 b*) par rapport à celui observé dans les joints qui restent fixes (*figure V-8*).

Le déplacement du joint de grains permet en effet de décharger celui-ci du molybdène qu'il contient, ce qui provoque un maintien du gradient de concentration dans le joint à une valeur plus importante que si le molybdène restait présent. Le transport total de molybdène est donc accru, mais la profondeur de pénétration ne peut, en aucune manière, être augmentée. Elle peut, par contre, être diminuée pendant toute la période durant laquelle la structure évolue, puisque le molybdène est constamment "évacué" du joint de grains.

En conclusion, il est actuellement difficile de définir, à partir des types de dépôts étudiés, une épaisseur optimale de tungstène empêchant le recouvrement de la surface de tungstène par les atomes de molybdène après 20 000 heures de fonctionnement.

V-1.5. Evolution de la structure et porosité

On observe dans les échantillons (600, 100, 6) et (600, 20, 3) une forte porosité due à la diffusion du molybdène dans les nombreux joints de grains de la couche interne équiaxe du dépôt de tungstène. Cette porosité est située au sein des grains ou dans les joints de grains du molybdène suivant la position des joints de grains de la couche interne équiaxe (*figures V-6 et V-8*). Dans ces échantillons, la porosité Kirkendall n'a pas pu être observée, car elle est masquée par la forte porosité due à la diffusion du molybdène dans les joints de grains du tungstène.

Dans l'échantillon (650, 10, 3) pour lequel on a constaté qu'il

se forme, le long de l'interface, des grains allongés parallèlement à cette interface, on observe une porosité très faible sinon nulle (*figure V-1*) due au nombre limité de joints de grains de la couche de tungstène débouchant sur le molybdène. Cependant, comme dans les échantillons épitaxiaux, il doit y avoir une porosité Kirkendall, celle-ci restant faible. Elle n'a toutefois pas pu être observée au microscope électronique à balayage, les fractures de ce type d'échantillon donnant des ruptures essentiellement intergranulaires.

V-2. EVOLUTION, AU COURS DE MAINTIENS ISOTHERMES A 1660°C, DE LA STRUCTURE DES DÉPÔTS RÉALISÉS SUR SUBSTRATS ATTAQUÉS ÉLECTROLYTIQUEMENT OU RECRISTALLISÉS

Sur la *figure V-10*, nous avons reporté les micrographies, prises après recuit, des dépôts réalisés sur substrats attaqués électrolytiquement :

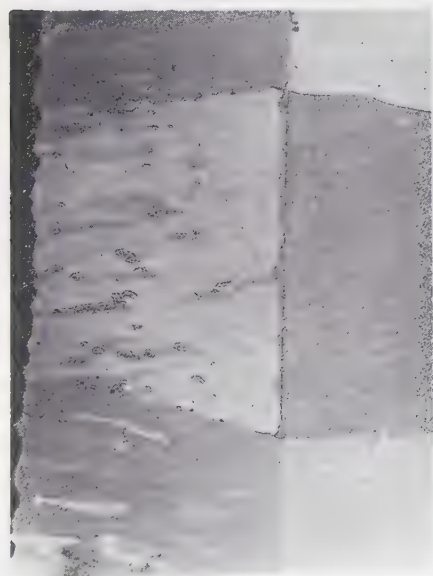
- Mo Cac., E / W (600, 100, 6) recuit 400 h à 1662°C
- Mo Cac., E / W (600, 20, 3) recuit 400 h à 1662°C
- Mo Cac., E / W (650, 10, 3) recuit 403 h à 1670°C

Rappelons que les structures de ces échantillons bruts de dépôt ont été présentées dans le paragraphe II-4.2.

On remarquera sur la *figure V-10* qu'il existe, après recuit, des zones sans pore et des zones présentant une faible porosité sur un même échantillon.

Les zones sans pore sont associées à un grossissement du grain dans le tungstène au voisinage du substrat, donnant naissance à des grains très allongés. Par contre, les zones présentant des pores sont liées à un grossissement limité du grain dans le dépôt entraînant la présence de nombreux joints débouchant sur l'interface, accélérant le transport du molybdène et donc la formation des pores.

On constate sur la micrographie de la *figure V-10 b*, correspondant



($\times 50$)

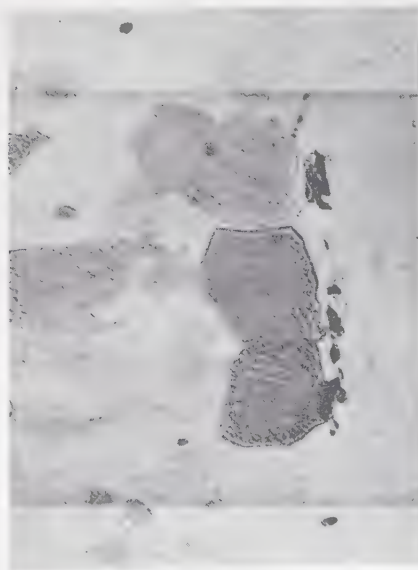


($\times 300$)

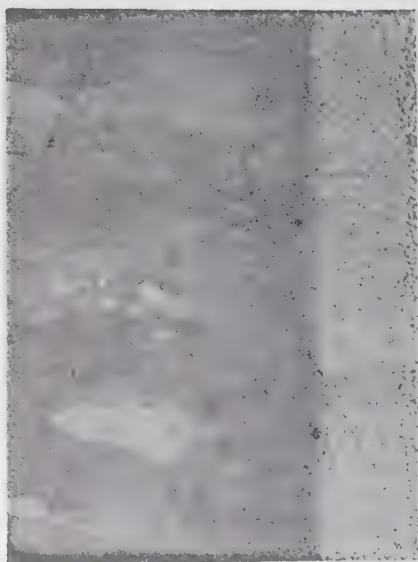
Mo Cac., E/W (600, 100, 6)



($\times 300$)

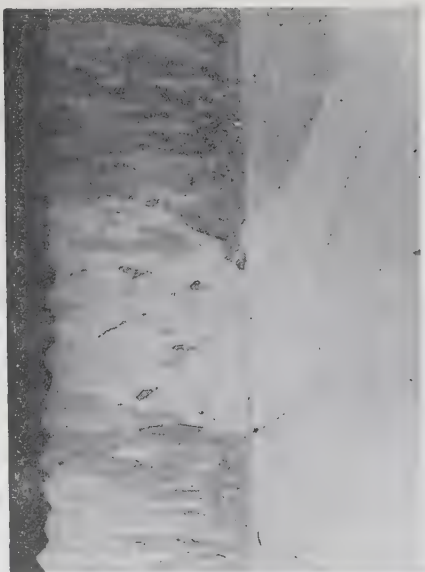


($\times 50$)



($\times 300$)

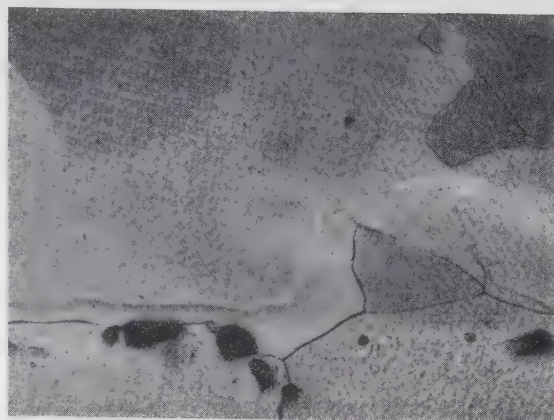
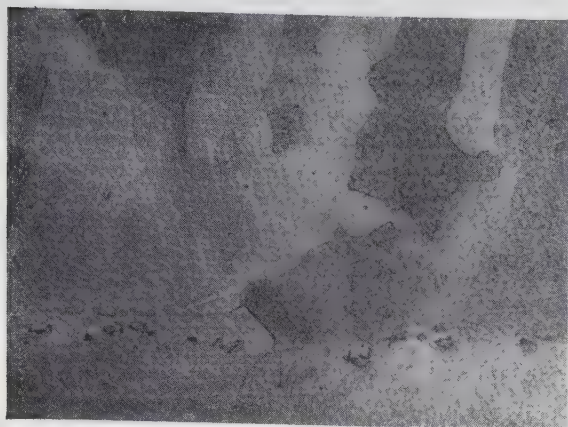
Mo Cac., E/W (600, 20, 3)



($\times 300$)

Fig. V-10 a : Structures, après recuit, des dépôts réalisés sur substrats attaqués électrolytiquement

à l'échantillon Mo Cac., E / W (650, 10, 3), la présence d'inclusions dans le molybdène à proximité de l'interface de dépôt. Il semble que ces inclusions soient des carbures de molybdène.



Mo Cac., E / W (650, 10, 3)

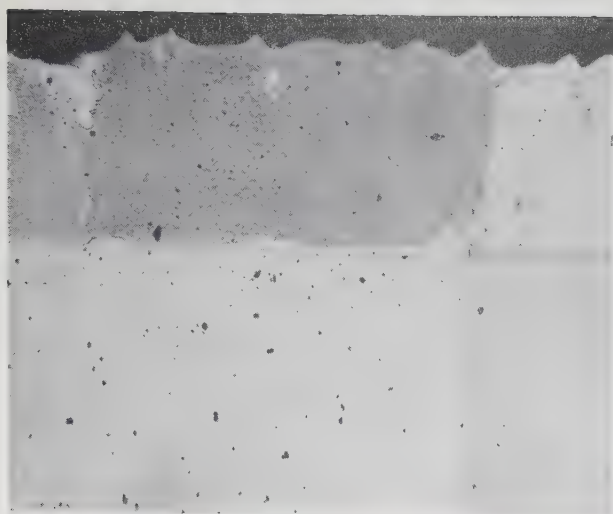
Fig. V-10 b : Structures, après recuit, des dépôts réalisés sur substrats attaqués électrolytiquement (suite) (× 340)

Sur la figure V-11, nous avons reporté les micrographies, prises après recuit, de l'échantillon dont le substrat est du molybdène Cacermet recristallisé juste avant l'opération de dépôt par recuit sous vide

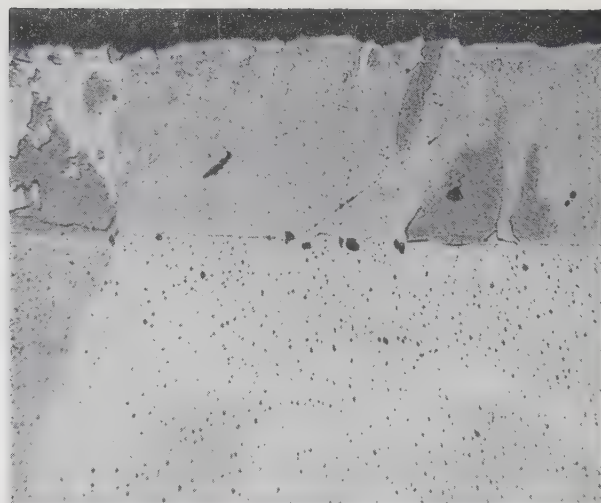
Mo Cac., R / W (600, 20, 3)

Aucun témoin brut de dépôt n'est disponible.

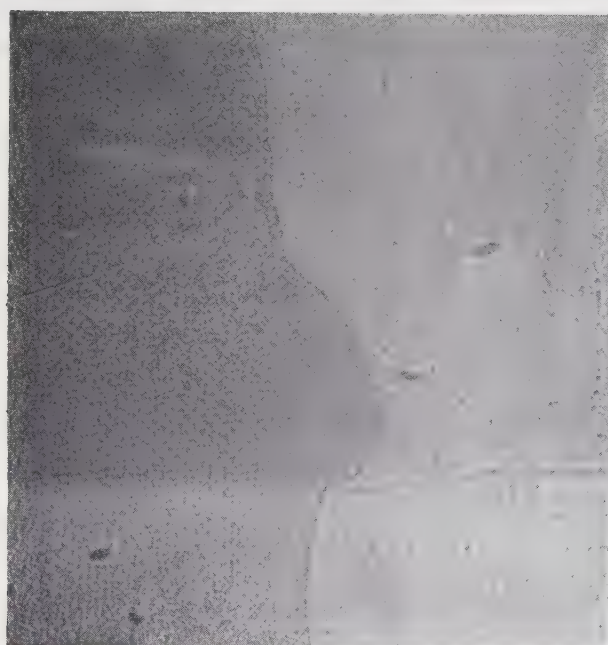
Cet échantillon présente des grains de taille importante. Malgré la diffusion du molybdène dans les joints de grains existants, seuls quelques rares pores sont observables et semblent liés à l'existence, dans le molybdène, d'inclusions servant de sites de germination.



(× 56)



(× 56)



(× 470)

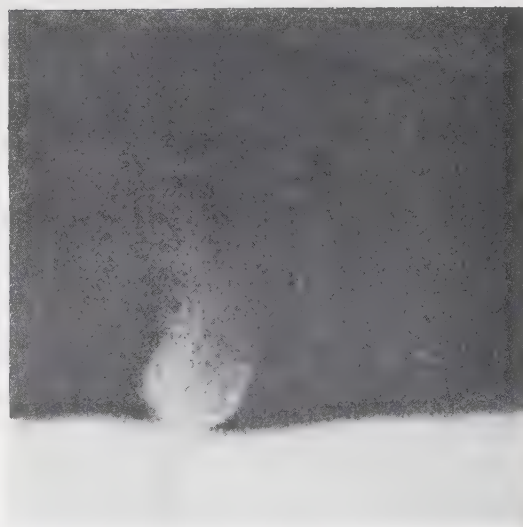


Image X en Mo ($150\ \mu \times 150\ \mu$) associée
à la micrographie ci-contre

Fig. V-11 : Mo Cac., R/W (600, 20, 3) recuit 367 h à 1660°C
*Structure du dépôt et diffusion du molybdène dans un joint de
grains d'un échantillon dont le substrat a été recristallisé
sous vide avant dépôt*

V-3. INTERPRETATION DES RESULTATS

Rappel sur les structures brutes

Lorsque l'on effectue le dépôt dans les conditions de forte sursaturation (600, 100, 6) et (600, 20, 3) sur une surface écrouie, les germes de croissance du dépôt sont nombreux et ne présentent pas d'orientations privilégiées. On obtient alors près du substrat une sous-couche à grains fins très désorientés.

Seules les conditions (650, 10, 3) produisent, principalement dans les premiers instants de l'opération de dépôt, une sursaturation dans le réacteur suffisamment faible, et entraînent une légère augmentation de la mobilité superficielle permettant d'obtenir sur un substrat poli mécaniquement une zone à grains fins présentant des relations d'orientations avec le substrat.

Par contre, lorsque l'on effectue le dépôt sur une surface attaquée électrolytiquement ou recristallisée sous vide, on fait apparaître un relief de plans denses et les sites de germination présentent toujours des orientations cristallographiques déterminées. Il s'en suit que les germes de croissance ont des orientations voisines. Au voisinage du substrat, il existe alors une sous-couche présentant des joints de faible désorientation (difficile à révéler par attaque chimique) au-dessus d'un même grain de molybdène.

Evolution de la structure des dépôts et porosité

En fonction de la désorientation relative des germes de croissance, on verra apparaître deux types d'évolution de structure au voisinage du substrat :

- dans le cas d'une surface polie mécaniquement et d'un dépôt réalisé dans des conditions de forte sursaturation, les grains au voisinage du substrat sont très désorientés ; il se forme alors une zone à grains équiaxes nombreux dont les joints de forte désorientation favorisent

une diffusion accélérée du molybdène et ainsi entraînent l'apparition d'une porosité importante,

- dans le cas d'une surface polie mécaniquement et d'un dépôt réalisé dans des conditions de faible sursaturation, ainsi que dans le cas d'une surface attaquée électrolytiquement ou recristallisée sous vide, les grains voisins du substrat présentent des orientations communes, liées à l'orientation du grain de molybdène sous-jacent ; il se forme alors une zone à grains allongés. Ces grains reproduisent la structure du molybdène sous-jacent et présentent des relations d'orientation avec le substrat. Le dépôt ne compte alors qu'un faible nombre de joints de grains de forte désorientation au-dessus des joints du molybdène. La formation des pores est réduite à son minimum.

Si, lorsque l'on effectue une attaque électrolytique du substrat avant dépôt, on dégage partiellement certaines inclusions, celles-ci peuvent être la source d'anomalies de croissance et pourront également, lors du traitement thermique, perturber le phénomène de grossissement des grains en bloquant les joints et servir de sites de germination à la porosité (*figure V-12*).

Il apparaît donc nécessaire de réaliser le dépôt de tungstène sur un molybdène très pur. Bien que les dépôts de molybdène réalisés actuellement par phase vapeur soient de mauvaise qualité, nous espérons qu'il sera prochainement possible d'atteindre cet objectif par dépôt successif à la surface d'un substrat de molybdène poli électrolytiquement :

- d'une couche de molybdène phase vapeur de très haute pureté ne contenant pas d'inclusions,

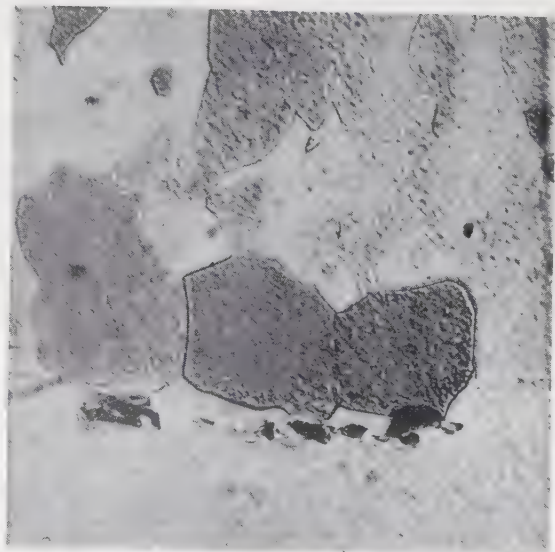
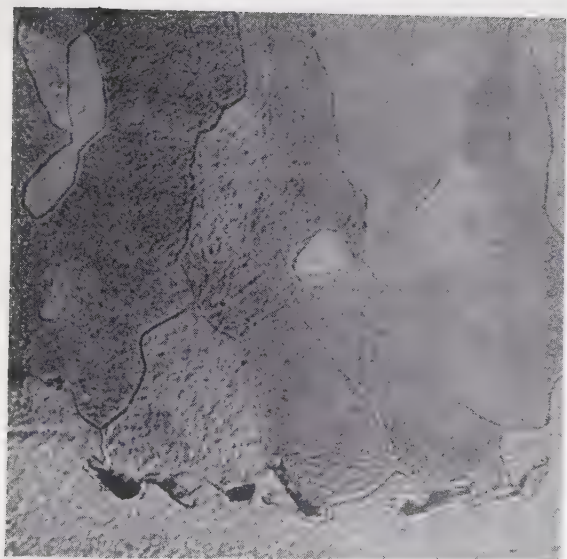
- d'une couche de tungstène.

V-4. CONCLUSIONS

L'étude d'échantillons de type substrat/W, le dépôt étant élaboré à basse température et forte pression, a permis de déterminer le mode opératoire permettant de réaliser un dépôt de tungstène dont la structure



Zone sans inclusion



Zones avec inclusions

Fig. V-12 : *Evolution de la structure du dépôt associée à la présence d'inclusions*

Mo Cac., E/W (600, 20, 3) recuit 400 h à 1662°C

(× 410)

évolue sans entraîner une formation de pores conduisant au décollement de la couche.

Nous avons mis en évidence l'influence de deux paramètres importants agissant sur le développement de la porosité :

- la sursaturation dans le réacteur pendant l'opération du dépôt,
- l'état de surface du substrat,

ces deux facteurs déterminant la structure brute de dépôt qui conditionne l'évolution de la structure de la couche et, par suite, l'importance de la porosité due à la diffusion dans les joints de grains de la couche de tungstène.

Par dépôt sur une surface attaquée électrolytiquement, on peut minimiser très fortement la formation des pores. La liaison Mo-W sera d'autant meilleure que la sursaturation dans le réacteur, au moment du dépôt, sera faible. Par suite, parmi les échantillons étudiés, ce sont les dépôts réalisés à 650°C, 10 Torr et $R = 3$ sur une surface attaquée électrolytiquement qui donnent la porosité la plus faible, celle-ci étant alors essentiellement de type Kirkendall.

Dans ce chapitre, l'étude a été limitée à un seul type de substrat : le molybdène Cacermet. L'influence de la teneur en inclusions de celui-ci est réduite pour les échantillons réalisés dans des conditions de faible sursaturation sur substrats polis électrolytiquement, car elle ne joue que sur la seule porosité de type Kirkendall qui est faible.

Pour éliminer entièrement la porosité, il conviendrait d'effectuer le dépôt sur un molybdène de haute pureté ne contenant pas de sites de germination.

Afin de définir l'épaisseur optimale de tungstène garantissant un fonctionnement à haut rendement de conversion, il serait nécessaire de poursuivre l'étude en examinant l'évolution des propriétés émissives de la surface de tungstène.

Conclusions Générales

-oOo-

Dans les convertisseurs thermoioniques, l'émetteur est constitué d'un dépôt de tungstène obtenu par réduction de l'hexafluorure par l'hydrogène sur un substrat de molybdène pur ou allié.

A la température de fonctionnement (2000 K), les phénomènes d'interdiffusion dans l'émetteur sont en partie responsables des difficultés qui apparaissent en cours de fonctionnement :

- apparition de molybdène en surface de l'émetteur par diffusion à travers la couche de tungstène et, par suite, modification des propriétés émissives de l'émetteur (abaissement de la barrière de potentiel, non homogénéité du travail de sortie),

- formation de pores, associée à une forte diffusion du molybdène, provoquant le décollement de la couche de tungstène de son substrat.

Notre étude a été consacrée à la mise au point d'une configuration et de ses conditions d'élaboration permettant de réaliser industriellement des émetteurs dans lesquels ces effets seront minimisés et permettront un fonctionnement de 20 000 heures sans interruption.

Dans une première partie, nous avons étudié les différentes structures des revêtements que l'on obtient en fonction des paramètres de l'opération

de dépôt. Nous avons mis en évidence deux grandes familles :

- les dépôts réalisés à haute température et basse pression. Dans ces conditions, la sursaturation régnant dans le réacteur est faible et l'on obtient une croissance du revêtement en épitaxie sur le substrat, la structure obtenue étant stable au cours de maintiens isothermes à 1660°C,
- les dépôts réalisés à basse température et forte pression. Dans ces conditions, la sursaturation dans le réacteur est forte et le dépôt croît à partir de nombreux germes. On obtient une structure à grains fins au voisinage du substrat et à grains colonnaires vers l'extérieur du dépôt. Nous avons montré que la zone à grains fins présente des relations d'orientations avec le substrat dans deux cas :
 - . lorsque le substrat subit, avant dépôt, une attaque électrolytique révélant les plans denses,
 - . lorsque la sursaturation dans l'enceinte de dépôt est suffisamment basse dans les premiers instants de la déposition, cette condition étant réalisée pour les paramètres 650°C, 10 Torr, $R = 3$.

Au cours des maintiens isothermes, on observe un grossissement du grain partant de la zone proche du substrat et contrôlé principalement par la teneur en fluor du revêtement.

Ensuite après avoir montré qu'à la température de fonctionnement des convertisseurs thermoïoniques, la diffusion du molybdène dans les joints de grains du tungstène est le phénomène prépondérant gouvernant le transport du molybdène, nous avons entrepris l'étude de la porosité dans diverses configurations.

Nous avons tout d'abord étudié des revêtements de types W et MoW/W réalisés en épitaxie sur divers substrats par la Société des Usines Chimiques de Pierrelatte. Compte-tenu du nombre limité de joints de grains présents dans ces échantillons, nous avons pu observer et séparer :

- la porosité Kirkendall au sein des grains due à la diffusion en

volume,

- la porosité intergranulaire due à la diffusion du molybdène dans les joints de grains du tungstène.

Nous avons mis en évidence deux paramètres ayant une influence prépondérante sur la formation de la porosité due à la diffusion :

- la présence de sites de germination dans les substrats, ceux-ci étant nécessaires à la germination des pores tant intra que intergranulaires,
- l'accélération de la pénétration du molybdène dans le dépôt par l'intermédiaire des joints de grains entraînant la formation de pores intergranulaires de taille beaucoup plus importante que les pores Kirkendall dus à la diffusion en volume.

Nous avons montré que les sites de germination présents dans les substrats sont des inclusions (cas des substrats BZ6, TZM et Mo Cacermet dans certains cas) et des défauts de structure (cas des substrats Mo fritté et BZ6). C'est le Mo Climax qui contient le moins de sites de germination ; les quelques rares inclusions qu'il contient conduisent à la formation d'une porosité très limitée.

En ce qui concerne les pores intergranulaires, qui sont de taille importante, ils sont limités aux rares joints de grains et ne peuvent pas entraîner une séparation du dépôt. Seuls les pores Kirkendall forment un plan de cavités pouvant provoquer une rupture mécanique dans les émetteurs. Toutefois, leur taille très faible montre que la rupture ne pourra intervenir qu'après un temps de fonctionnement très long compatible avec les 20 000 heures souhaitées.

Compte-tenu de la forte quantité de bulles de gaz renfermée par les dépôts d'alliage MoW, la configuration de dépôt qui est actuellement la meilleure, pour une faible sursaturation dans le réacteur, est un dépôt de tungstène sur du molybdène Climax à gros grains.

Nous avons ensuite entrepris l'étude de revêtements de tungstène

réalisé à basse température et forte pression par la THOMSON-C.S.F. et nous avons déterminé le mode opératoire permettant de réaliser un dépôt de tungstène dont la structure évoluera sans entraîner une formation de pores conduisant au décollement de la couche.

Nous avons mis en évidence l'influence de deux paramètres agissant sur le développement de la porosité :

- l'état de surface du substrat,
- la sursaturation dans le réacteur au moment de l'opération de dépôt,

ces deux facteurs déterminant la structure brute de dépôt qui conditionne l'évolution de la structure de la couche et, par suite, l'importance de la porosité due à la diffusion dans les joints de grains de la couche de tungstène.

Nous avons montré que, par dépôt sur une surface attaquée électrolytiquement, on peut minimiser très fortement la formation des pores. La liaison Mo-W est d'autant meilleure que la sursaturation dans le réacteur, au moment du dépôt, est faible. Par suite, parmi les échantillons étudiés, ce sont les dépôts réalisés à 650°C, 10 Torr et $R = 3$, sur une surface attaquée électrolytiquement, qui donnent la porosité la plus faible.

Pour éliminer entièrement la porosité, il conviendrait d'effectuer le dépôt sur un molybdène de haute pureté ne contenant pas de sites de germination.

Pour définir l'épaisseur optimale de tungstène garantissant un fonctionnement à haut rendement de conversion, il serait nécessaire de poursuivre l'étude en examinant l'évolution des propriétés émissives de la surface de tungstène.

En conclusion, actuellement, deux configurations permettent de réduire la porosité Kirkendall à un niveau compatible avec une durée de fonctionnement de 20 000 heures à 1660°C ; ce sont :

- Mo Climax à gros grains attaqué électrolytiquement / W (650°C, 10 Torr, $R = 3$),

- Mo Climax à gros grains / W (1400°C à 1500°C, $\sim 4.10^{-2}$ Torr, R = 2).

Ces configurations sont, pour l'instant, testées sur des convertisseurs. Elle ont, dans l'ordre où elles sont placées, une fiabilité croissante, mais elles nécessitent des techniques d'élaboration dont la complexité technologique croît. Le choix final de la configuration à adopter devra donc être un compromis entre la fiabilité en fonctionnement et le prix de revient.

Par ailleurs, nous poursuivons actuellement la voie prometteuse ouverte par les alliages graduels qui, nous l'espérons, permettront de réduire encore la porosité.

ANNEXE

Tableau A.1.

*Liste des échantillons de type substrat / W
réalisés à haute température et basse pression*

Dénomination de l'échantillon	Date d'élaboration	Dépôt			Temps de recuit à 1670°C (en h)
		Débit H_2 (cm ³ /h)	Débit WF_6 (cm ³ /h) ⁶	Epaisseur (μ)	
Mo Cac., E/W (1700)	6/71	?	?	300	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \\ 400 \\ 1388 \end{array} \right.$
Mo Cac., M/W (1700)	6/71	?	?	300	$\left\{ \begin{array}{l} 400 \\ \text{et} \\ 1267 \end{array} \right.$
Mo Cac., ?/W (1400, $4 \cdot 10^{-2}$, 2)	7/72	800	400	$\left\{ \begin{array}{l} 133 \\ 160 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \\ 410 \end{array} \right.$
TZM, ?/W (1530, $4,5 \cdot 10^{-2}$, 2)	8/72	800	400	200	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \\ 370 \end{array} \right.$
BZ6, ?/W (1530, $4,5 \cdot 10^{-2}$, 2)	8/72	800	400	200	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \\ 370 \end{array} \right.$

Tableau A.2.

Liste des échantillons de type substrat/MoW et substrat/MoW/W étudiés

Dénomination de l'échantillon	Date d'élaboration	Dépôt de MoW (ou de W)				Temps de recuit à 1670°C (en h)
		Débit H_2 (cm ³ /h)	Débit MoF_6 (cm ³ /h)	Débit WF_6 (cm ³ /h)	épaisseur (μ)	
MoCac., E/MoW($1700, 5.10^{-3}, 2, 3$) /W($1700, 9.10^{-3}, 2$)	2/72	800	300	100	70	0 400 800
		800	-	400	200	
MoCac., ?/MoW($1400, 10^{-2}$) /W ($1400, 4.10^{-2}$)	2/72	?	?	?	30	400
					250	
Mo Cac., ?/MoW (1400) /W (1400)	2/72	?	?	?		0 400
TZM, ?/MoW($1650, 10^{-2}, 2, 3$)	8/72	800	300	100	50	370
TZM, ?/MoW($1450, 5.10^{-2}, 2, 3$) /W ($1320, 4, 5.10^{-2}, 2$)	12/72	800	300	100	-	0 387
		800	-	400		
TZM, ?/MoW($1430, 7.10^{-2}, 2, 3$) /W($1340, 5.10^{-2}, 4$)	12/72	800	300	100	-	387
		800	-	200		
TZM, ?/MoW($1410, 7, 5.10^{-2}, 2, 3$) /W($1320, 8.10^{-2}, 4$)	12/72	800	300	100	-	387
		800	-	200		
BZ6, ?/MoW($1450, 5.10^{-2}, 2, 3$) /W($1330, 5.10^{-2}, 4$)	12/72	800	300	100	-	0
		800	-	200		
BZ6, ?/MoW($1450, 7, 5.10^{-2}, 2, 3$) /W($1320, 5, 5.10^{-2}, 2$)	12/72	800	300	100	-	384
		800	-	400		
BZ6, ?/MoW($1450, 5.10^{-2}, 2, 3$) /W(? , $4, 5.10^{-2}, 2$)	12/72	800	300	100	-	0
		800	-	400		
BZ6, ?/MoW($1450, 5.10^{-2}, 2, 3$) /W($1320, 4, 5.10^{-2}, 2$)	12/72	800	300	100	-	384
		800	-	400		

Tableau A.3.

Liste des échantillons de type substrat/MoW et substrat/MoW/W étudiés (suite)

Dénomination de l'échantillon	Date d'élaboration	Dépôt de MoW (ou de W)				Temps de recuit à 1670°C (en h)
		Débit H_2 (cm^3/h) ²	Débit MoF_6 (cm^3/h) ⁶	Débit WF_6 (cm^3/h) ⁶	épaisseur (μ)	
Mo Climax,E/MoW($1500, 4.10^{-2}$, 2, 3)	3/73	4000	1500	500	120	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \\ 400 \end{array} \right.$
TZM,E/MoW($1500, 4.10^{-2}$, 2, 3)	3/73	4000	1500	500	120	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \\ 400 \end{array} \right.$
BZ6,E/MoW($1500, 4.10^{-2}$, 2, 3)	3/73	4000	1500	500	120	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \\ 400 \end{array} \right.$
Mo Climax,E/MoW($1500, 2.10^{-2}$, 2, 3) avec vidanges	3/73	4000	1500	500	100	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \\ 400 \end{array} \right.$
TZM,E/MoW($1500, 2.10^{-2}$, 2, 3) avec vidanges	3/73	4000	1500	500	100	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \\ 400 \end{array} \right.$
BZ6,E/MoW($1500, 2.10^{-2}$, 2, 3) avec vidanges	3/73	4000	1500	500	100	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \\ 400 \end{array} \right.$
Mo fritté,E/MoW ($1500, 2.10^{-2}$, 2, 3) avec vidanges	3/73	4000	1500	500	100	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \\ 400 \end{array} \right.$
Mo Climax,E/MoW($1500, 5.10^{-2}$, 2, 3) avec vidanges et mélange des gaz/W($1470, 4.10^{-2}$, 2)	3/73	4000	1500	500	100	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \\ 400 \end{array} \right.$
		4000	-	2000	100	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \\ 400 \end{array} \right.$
TZM,E/MoW($1500, 5.10^{-2}$, 2, 3) avec vidanges et mélange des gaz / W($1500, 4.10^{-2}$, 2)	3/73	4000	1500	500	100	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \\ 400 \end{array} \right.$
		4000	-	2000	100	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \\ 400 \end{array} \right.$
BZ6,E/MoW($1500, 5.10^{-2}$, 2, 3) avec vidanges et mélange des gaz / W($1500, 4.10^{-2}$, 2)	3/73	4000	1500	500	100	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \\ 400 \end{array} \right.$
		4000	-	2000	100	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \\ 400 \end{array} \right.$
Mo fritté,E/MoW($1500, 5.10^{-2}$, 2, 3) avec vidanges et mélange des gaz / W ($1500, 4.10^{-2}$, 2)	3/73	4000	1500	500	100	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \\ 400 \end{array} \right.$
		4000	-	2000	100	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \\ 400 \end{array} \right.$

Tableau A.4.

Liste des échantillons de type substrat/W réalisés à basse température et forte pression

Dénomination de l'échantillon	Date d'élaboration	Dépôt			Recuit	
		Débit H_2 (cm ³ /h) ²	Débit WF_6 (cm ³ /h) ⁶	Épaisseur (μ)	Température (°C)	Temps (h)
Mo BE, M/W (600, 20, 3)	9/69	150	50	350	1659	0 100 576 1057
Mo Cac., M/W (600, 20, 3)	9/69	150	50	350	1659	0 11 576 1057
Mo BE, E/W (600, 100, 6)	4/70	300	50	300	1658	0 100 200 576
Mo Cac., M/W (600, 20, 3)	7/70	150	50	480	1662	0 400
Mo Cac., M/W (600, 100, 6)	7/70	300	50	630	1662	0 400
Mo Cac., E/W (600, 20, 3)	7/70	150	50	500	1662	0 400
Mo Cac., E/W (600, 100, 6)	7/70	300	50	580	1662	0 400
Mo Cac., E/W (600, 100, 6)	10/70	300	50	640	1720	360
Mo Cac., M/W (600, 100, 6)	10/70	300	50	480	1720	360
Mo Cac., E/W (650, 10, 3)	10/70	150	50	520	1670	0 403
Mo Cac., M/W (650, 10, 3)	10/70	150	50	520	1670	0 403
Mo Cac., M/W (650, 20, 3)	70	150	50	340	1660	367
Mo Cac., E/W (600, 20, 3)	70	150	50	340	1660	367
Mo Cac., R/W (600, 20, 3)	70	150	50	350	1660	367

Bibliographie

-oOo-

- (1) QUINN T.J., *Brit. J. Appl. Phys.*, **18**, 1105, (1967)
- (2) ROUX F., *Thèse*, Nancy, (1972)
- (3) PHILIBERT J., *Métaux Corrosion Industrie*, **965**, (1964)
- (4) HEINRICH K.F.J., *The electron microprobe*, Wiley and Sons, **296**, (1966)
- (5) J. RUSTE, *Communication privée*
- (6) FARON R., BARGUES M., GILLARDEAU J., HASSON R., DEJACHY G., DURAND J.P., *3rd International Conference on thermionic electrical power generation*, Jülich, June (1972)
- (7) GILLARDEAU J., *Journée Matériaux Thermoélectroniques*, 18 Juin (1970), Service d'Electronique Physique, Commissariat à l'Energie Atomique - C.E.N. SACLAY
- (8) DEJACHY G., *Travail de thèse*, Université de Paris, (en cours)
- (9) HOLMAN W. R., HUEGEL F.J., *"CVD tungsten and tungsten-rhenium alloys for structural applications"*
- (10) WAGNER C., *Journal of Metals*, **4**, 91, (1952)
- (11) HARGREAVES F., HILLS R.J., *J. Inst. Met.*, **41**, 257, (1929)
- (12) FRANK F.C., *Pittsburgh Confer. on plastic deformation*, (1950), cité par VAN BUEREN, *Imperfections in crystals*, North Holland, (1960)
- (13) READ W.T., SHOCKLEY W., *Phys. Rev.*, **78**, 275, (1950)
- (14) GOUX C., *Acta Met.*, **11**, 111, (1963)
- (15) FISHER J.C., *J. Appl. Phys.*, **22**, 74, (1951)
- (16) LE CLAIRE A.D., *Phil. Mag.*, **42**, 468, (1951)
- (17) WHIPPLE R.T., *Phil. Mag.*, **45**, 1225, (1954)
- (18) BORISOV V.T., LYUBOV B.Y., *Fiz. Metal. i Metall. Akad. Nauk. SSSR*, **1**, 298, (1955)
BORISOV V.T., GOLIKOV V.M., *Zavodskaja Lab.*, **22**, 178, (1956)
- (19) TURNBULL D., HOFFMAN R.E., *Acta Met.*, **2**, 419, (1954)

- (20) QUEISSER H.J., HUBNER K., SHOCKLEY W., *Phys. Rev.*, **123**, 1245, (1961)
- (21) SUZUOKA T., *Trans. Jap. Inst. Met.*, **2**, 25, (1961)
- (22) UPTHEGROVE W.R., SINNOTT M.J., *Trans. A.S.M.*, **50**, 1031, (1958)
- (23) ACHTER M.R., SMOLUCHOWSKI R., *J. Appl. Phys.*, **22**, 1260, (1951)
- (24) FLANAGAN R., SMOLUCHOWSKI R., *J. Appl. Phys.*, **23**, 785, (1952)
- (25) YUKAWA S., SINNOTT M.J., *Trans. AIME*, **203**, 996, (1955)
- (26) HOFFMAN R.E., *Acta Met.*, **4**, 97, (1956)
- (27) OKKERSE B., TIEDEMA T.J., BURGERS W.G., *Acta Met.*, **3**, 300, (1955)
- (28) BUTZ R. et Col., *Physica Status Solidi*, **A 7**, K 5/K 8, (1971)
- (29) CANON R.F., STARK J.F., *J. Appl. Phys.*, **40**, 4361, (1969)
- (30) SMIGELSKAS A.D., KIRKENDALL E.D., *Trans. AIME*, **171**, 130, (1947)
- (31) SEIDMAN, BALLUFFI R.W., *Lattice defects and their interactions*, Gordon Beach, (1967)
- (32) BALLUFFI R.W., *Phys. Stat. Solidi*, **31**, 2, 443, (1969)
- (33) BALLUFFI R.W., RUOFF A.L., *J.A.P.*, **34**, 7, 1848, (1963)
- (34) DOO V.Y., BALLUFFI R.W., *Acta Met.*, **6**, 6, 428, (1958)
- (35) BALLUFFI R.W., RUOFF A.L., *J.A.P.*, **34**, 6, 1634, (1963)
- (36) FRIEDEL J., *Les dislocations*, Pergamon Press, (1964)
- (37) KALINOVICH D.F., KOVENSKII I.I., SMOLIN M.D., *Poroshkovaya Metallurgiya*, **47**, 11, 57, (1966)
- (38) BAILLY F., *Acta Met.*, **20**, 3, 371, (1972)
- (39) TAKAAI T., *Revue de la Société de Métallurgie du Japon*, **11**, 26, (1964)
- (40) KRUMPHOLD R., *6ème Séminaire de Re Metallurgica*, Reutte, 138, (1968)
- (41) TSUYA K., ARITOMI N., *Journal of the Less Common Metals*, **15**, 245, (1968)
- (42) RYAN N.E., MARTIN J.W., *Journal of the Less Common Metals*, **17**, 363, (1969)
- (43) OLDS L.E., RENGSTROFF G.W.P., *Trans. AIME, Journal of Metals*, **150**, Feb. (1956)
- (44) REID C.N., *Trans. AIME*, **233**, 834, (1966)
- (45) TOUBOUL J.P., MINEL L., LANGERON J.P., *Journal of the Less Common Metals*, **30**, 279-300, (1973)
- (46) CREAGH J.W.R., *NASA CR-54 266, GA-5640*, (1964)
- (47) WEINBERG A.F., LINDGREN J.R., ELSNER N.B., MILLS R.G., *GA-62 31*, (1965)
- (48) FARRELL K., SCHAFFHAUSER A.C., HOUSTON J.T., *Metallurgical Transactions*, Vol. 1, 2899, October (1970)

- (49) McCOY H.E., STIEGLER J.O., "*Mechanical behavior of CVD tungsten at elevated temperatures*", Proc. Conf. Chemical Vapor Deposition Refractory Metals, Alloys and Compounds, 391, (1967)
- (50) SCHAFFHAUSER A.C., HEESTAND R.L., "*Effect of fluorine impurities on the grain stability of thermochemically deposited tungsten*", 1966 IEEE Conference Record of the Thermionic Conversion Specialist Conference, New-York, (1966)
- (51) FARRELL K., HOUSTON J.T., SCHAFFHAUSER A.C., "*The growth of grain boundary gas bubbles on chemically vapor deposited tungsten*", Proc. Conf. Chemical Vapor Deposition Refractory Metals, Alloys and Compounds, 363, (1967)
- (52) FESTA J.V., DANKO J.C., "*Some effects of fluorine content on the properties of chemically vapor deposited tungsten*", Proc. Conf. Chemical Vapor Deposition Refractory Metals, Alloys, and Compounds, 349, (1967)
- (53) CHIN J., HORSLEY J., "*Chemical vapor deposition of tungsten*", Gulf General Atomic, GA - 8772, October, (1968)
- (54) ADDA Y., PHILIBERT J., *La diffusion dans les solides*, P.U.F., (1966)
- (55) ROUX F., ABLITZER D., VIGNES A., "*Etude de la diffusion Mo-W*", Journée des Matériaux Thermoélectroniques, 18 Juin 1970, Service d'Electronique Physique, C.E.N. SACLAY
- (56) ROUX F., ABLITZER D., VIGNES A., "*Diffusion processes in Mo-W thermionic emitters*", 1970 Thermionic Conversion Specialist Conference, Miami, U.S.A., October (1970)
- (57) ROUX F., ABLITZER D., VIGNES A., "*Studies of the influence of CVD tungsten depositing conditions on the formulation of pores resulting from interdiffusion in the emitters of thermionic converters*", 3rd International Conference on Thermionic Electrical Power Generation, Jülich, June (1972)

NOM DE L'ETUDIANT : ABLITZER Denis

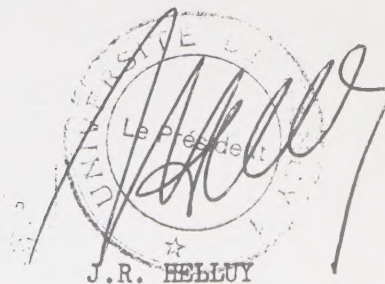
NATURE DE LA THESE : DOCTEUR INGENIEUR

VU, APPROUVE

& PERMIS D'IMPRIMER

NANCY, le 12 Septembre 1973

LE PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DE NANCY I



J.R. HELLUY

